

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
UNIFAL-MG

BRENNO LUIGI DE PASTENA

VIDROS E VITROCERÂMICAS DE
FOSFATO DE NIÓBIO

Poços de Caldas/MG

2016

BRENNO LUIGI DE PASTENA

VIDROS E VITROCERÂMICAS DE FOSFATO DE NIÓBIO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas campus Poços de Caldas. Área de concentração: Vidros, vitrocerâmicas e nanomateriais cerâmicos.

Orientadora: Profa. Dra. Fábيا Castro Cassanjes.

Poços de Caldas/MG

2016

P291v Pastena, Brenno Luigi de.

Vidros e vitrocerâmicas de fosfato de nióbio / Brenno Luigi de Pastena. – Poços de Caldas, 2016.

94 f. –

Orientadora: Fábيا Castro Cassanjes.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Vidros óticos. 2. Nióbio. 3. Luminescência. I. Cassanjes, Fábيا Castro. II. Título.

CDD: 620.144

BRENNO LUIGI DE PASTENA

VIDROS E VITROCERÂMICAS DE FOSFATO DE NIÓBIO

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas. Área de concentração: Vidros, vitrocerâmicas e nanomateriais cerâmicos.

Aprovada em:



Profa. Dra. Fábica Castro Cassanjes (Orientadora)
Universidade Federal de Alfenas



Prof. Dr. Gaël Yves Poïrier
Universidade Federal de Alfenas



Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves
Universidade de São Paulo

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

À minha orientadora Profa. Dra. Fábيا Castro Cassanjes, pela atenção e disposição, pelas dicas, ensinamentos, incentivo e confiança em mim depositada.

Ao professor Dr. Gaël Yves Poïrier pela atenção, paciência e ensinamentos transmitidos.

À professora Dra. Sylma Carvalho Maestrelli por ter tornado tudo isso possível.

À Profa. Dra. Carolina del Roveri pela atenção, ensinamentos e conselhos.

À professora Dra. Rogéria Rocha Gonçalves pela disposição, paciência e ensinamentos transmitidos.

A todos os professores e professoras da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNIFAL-MG.

A meus amigos Bruno Oliveira Thomazini, Jorge Henrique Araújo e José Tadeu Gouvêa por toda ajuda e ensinamentos transmitidos durante a pesquisa.

Ao Laboratório de Materiais da UNIFAL-MG, Campus Poços de Caldas, pelas análises, equipamentos e recursos fornecidos.

Ao Laboratório de Química da UNIFAL-MG, Campus Alfenas, pela realização da difração de raios X.

À Profa. Dra Andrea S. S. C. A. Bernardez, à colega Tássia e os demais colaboradores do LEMAF pela receptividade e pelas análises de luminescência realizadas na USP-São Carlos.

Ao grupo de materiais fotônicos do Instituto de Química da UNESP Araraquara, coordenado pelo Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, pelas aulas e conhecimento transmitido.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), pelo doação do óxido de nióbio que foi utilizado neste trabalho.

Aos colegas e professores do mestrado, da IC, técnicos do laboratório e funcionários da UNIFAL-MG.

Aos meus pais, Francislaine Aparecida de Souza, Ricardo Aparecido de Pastena e ao meu irmão Éttore Luigi de Pastena, por todo esforço, apoio e amor.

A toda minha a família, por tudo.

Aos meus amigos Vitor, Glauber, Nelson, Amauri, Guilherme, Diógenes,
República Caverna, pelo apoio e amizade.

“Se lhe pedirem para ser varredor de ruas,
varra as ruas como Michelangelo pintava, como
Bethoven compunha ou como Shakespeare
escrevia.” - Martin Luther King

RESUMO

O trabalho consistiu na preparação de amostras vítreas à base de polifosfato de potássio e óxido de nióbio, dopadas com íons terras raras luminescentes para a obtenção de novas composições vítreas com possíveis aplicações fotônicas. O sistema binário investigado foi o $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, dopado com 0,5% de Eu^{3+} . Foram obtidas amostras vítreas nesse sistema com concentrações molares de Nb_2O_5 variando de 20, 30, 40, 45 e 50% molar. As diferentes condições de síntese como temperatura, tempo e atmosfera de fusão foram determinadas e otimizadas. As amostras vítreas obtidas foram caracterizadas por DSC a fim de determinar o comportamento térmico em função da concentração de Nb_2O_5 e permitiram identificar suas temperaturas características T_g , T_x , T_c , e T_f . Notou-se que, a medida em que se aumenta a concentração de Nb_2O_5 na composição, ocorre o aumento da temperatura de transição vítrea e conseqüentemente a redução da estabilidade térmica contra devitrificação. A amostra com 50% molar de Nb_2O_5 exclusivamente apresentou dois eventos de cristalização, sendo o primeiro relacionado a fase cristalina óxido de nióbio hexagonal, de interesse tecnológico, e o segundo a fase cristalina fosfato de potássio-nióbio ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$). O estudo do mecanismo de nucleação permitiu identificar que na amostra com 50% molar de Nb_2O_5 tem-se a nucleação volumétrica da fase óxido de nióbio hexagonal. Através do estudo do mecanismo de cristalização foi possível obter uma vitrocerâmica transparente, codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} . Os testes de fotoluminescência da amostra vítrea e da vitrocerâmica, codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , demonstraram que a amostra vítrea apresentou uma significativa emissão em torno de 1550nm quando excitada em 980nm. Os resultados provenientes da vitrocerâmica apresentaram uma intensidade de emissão significativamente maior que os da amostra vítrea. Os dados de fotoluminescência do Eu^{3+} nos vidros demonstraram uma redução da simetria ao redor do Eu^{3+} e aparente aumento da intensidade de determinadas propriedades luminescentes com aumento do teor de Nb_2O_5 , assim como menores valores de tempos de vida com maiores concentrações de Nb_2O_5 , devido ao aumento do índice de refração local. Além disso, desvios entre tempos de vida obtidos por ajuste de função exponencial e tempos de vida médios sugerem a presença de vários sítios distintos para os íons lantanídeos nesses materiais.

Palavras-chave: Vidros. Vitrocerâmicas. Nióbio. Luminescência. Lantanídeos.

ABSTRACT

This research consists of preparing vitreous samples based on potassium polyphosphate and niobium oxide doped with luminescent rare earth ions in order to obtain new vitreous compositions with possible photonic applications. The binary system investigated was $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, doped with 0.5% Eu^{3+} . Vitreous samples were obtained in this system with molar concentrations of Nb_2O_5 ranging from 20, 30, 40, 45 and 50 mol%. The different synthesis conditions such as temperature, time and atmosphere of fusion were determined and optimized. The vitreous samples obtained were characterized by DSC in order to determine the thermal behavior as a function of concentration of Nb_2O_5 and allowed to identify their characteristics temperatures T_g , T_x , T_c , and T_f . It was possible to notice which the increasing of the Nb_2O_5 concentration, the glass transition temperature also increases consequently reducing the thermal stability against devitrification. Exclusively, the sample with 50 mol% of Nb_2O_5 showed two crystallization events being the first one related to the crystalline phase niobium hexagonal oxide and the second one phosphate potassium-niobium crystalline phase ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$). From the results of the DSC and X-ray diffraction, it was identified that the sample with 50 mol% Nb_2O_5 has a volumetric crystallization of the niobium oxide hexagonal phase. By studying the crystallization mechanism was possible to obtain a glass ceramic, co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} . The luminescence test showed that the glass and glass ceramic samples, codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} , had a significant emission around 1550nm when excited at 980nm. The results from the glass ceramic had a significantly higher emission intensity than those of the glassy sample. The luminescence data of Eu^{3+} in glasses showed a decreasing symmetry around the Eu^{3+} and apparent increase in the intensity of certain luminescent properties as the concentration of Nb_2O_5 increased. The lifetimes also decreases with the increasing of Nb_2O_5 due to the increase of the index local refraction. Furthermore, deviations between life times obtained by the exponential function fitting and average lifetimes suggest the presence of several distinct sites for the lanthanide ions in these materials.

Keywords: Glasses. Glass ceramic. Niobium. Luminescence. Lanthanide.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes utilizados com seus respectivos nomes e porcentagem de pureza.	52
Tabela 2 - Condições de preparo das amostras vítreas do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	54
Tabela 3 - Condições de preparo do recozimento das amostras vítreas do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	54
Tabela 4 - Espessura das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopadas com Eu^{3+} ...	57
Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência.	57
Tabela 6 - Temperaturas características e parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização das amostras vítreas obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, dopadas com Eu^{3+}	59
Tabela 7 - Razão de intensidade das transições eletrônicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ das amostras dopadas com Eu^{3+} , excitadas em 390nm e 463nm.	82
Tabela 8 - Tempo de vida e tempo de vida médio da emissão em 610nm para as amostras vítreas dopadas com Eu^{3+}	84

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Varição de volume durante resfriamento de um líquido.	21
Figura 2 -	Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato: Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato.....	24
Figura 3 -	Esquema da estrutura de vidros niobofosfatos com o aumento da concentração de óxido de nióbio.....	25
Figura 4 -	Varição da taxa de nucleação e taxa de crescimento de cristais em função da temperatura.	29
Figura 5 -	Efeito das diferentes perturbações no hamiltoniano de campo central H_0	32
Figura 6 -	Mecanismos de transferência de energia entre dois íons: (A) transferência radiativa, (B) transferência não radiativa, (C) transferência assistida por multifônons e (D) relaxação cruzada.....	33
Figura 7 -	Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} com quebra de degenerescência.....	35
Figura 8 -	Curva de atenuação versus comprimento de onda mostrando as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações, bem como os diferentes íons terras raras e matrizes e as regiões de abrangência características dos mesmos.....	36
Figura 9 -	Representação dos níveis de energia dos íons de Er^{3+}	37
Figura 10 -	Níveis de energia dos íons Er^{3+} e íons Yb^{3+} e intensificação das emissões na região do infravermelho próximo e no visível decorrentes de processos de conversão ascendente, evidenciando a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e os íons Yb^{3+}	39
Figura 11 -	Curva típica de um DSC para uma amostra vítrea.....	41

Figura 12 - Representação do fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura.....	43
Figura 13 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para (A) um vidro de mesma composição do (B) cristal do tipo A_2O_3	44
Figura 14 - Etapas do processo de fabricação de um vidro.	53
Figura 15 - Amostras vítreas do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, dopadas com Eu^{3+} , polidas após o recozimento, com uma porcentagem molar de Nb_2O_5 variando de 20, 30, 40, 45 e 50%.	55
Figura 16 - Amostra vítrea do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} , polida após o recozimento, com uma porcentagem molar de Nb_2O_5 de 50%.	55
Figura 17 - Domínio vítreo do sistema binário $KPO_3-Nb_2O_5$ dopado com Eu^{3+}	58
Figura 18 - Curvas DSC das amostras do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, dopadas com Eu^{3+} , contendo 20, 30, 40, 45 e 50% molar de Nb_2O_5 em sua composição...	59
Figura 19 - Relação entre a concentração molar de Nb_2O_5 e a temperatura de transição vítrea das amostras vítreas obtidas no sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, dopadas com Eu^{3+}	60
Figura 20 - Relação entre a curva termogravimétrica e a curva DSC da amostra com 20% molar de Nb_2O_5	61
Figura 21 - Difratoograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em $780^\circ C$ durante 12 horas, comparado com o do óxido de nióbio hexagonal.....	64
Figura 22 - Sobreposição do difratograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em $780^\circ C$ durante 12 horas, com o do óxido de nióbio hexagonal.	64

Figura 23 - Difratoograma da amostra com 50% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 830°C durante 12 horas, comparado com o difratoograma do óxido de nióbio hexagonal.	65
Figura 24 - Sobreposição do difratoograma da amostra com 50% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 830°C durante 12 horas, com o do óxido de nióbio hexagonal.	65
Figura 25 - Difratoograma da amostra com 50% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, comparado com o do fosfato de potássio-nióbio (K ₃ Nb ₆ P ₄ O ₂₆).	66
Figura 26 - Sobreposição do difratoograma da amostra com 50% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, com o do fosfato de potássio-nióbio (K ₃ Nb ₆ P ₄ O ₂₆).	66
Figura 27 - Difratoograma da amostra com 40% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 850°C durante 12 horas, comparado com o do fosfato de potássio-nióbio (K ₃ Nb ₆ P ₄ O ₂₆).	68
Figura 28 - Sobreposição do difratoograma da amostra com 40% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 850°C durante 12 horas, com o do fosfato de potássio-nióbio (K ₃ Nb ₆ P ₄ O ₂₆).	68
Figura 29 - Difratoograma da amostra com 45% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, comparado com o difratoograma do fosfato de potássio-nióbio (K ₃ Nb ₆ P ₄ O ₂₆).	69
Figura 30 - Sobreposição do difratoograma da amostra com 45% molar de Nb ₂ O ₅ , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, com o do fosfato de potássio-nióbio (K ₃ Nb ₆ P ₄ O ₂₆).	69
Figura 31 - Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras vítreas do sistema KPO ₃ -Nb ₂ O ₅ , dopadas com Eu ³⁺	70
Figura 32 - Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ em função da composição das amostras vítreas.	71

Figura 33 - Comparação entre as curvas DSC das amostras com 50% molar de Nb ₂ O ₅ , na forma de pó e de monólito.....	73
Figura 34 - Curvas DSC das amostras com 50% molar de Nb ₂ O ₅ após o tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas entre a T _g e a T _x , comparadas com a curva DSC da amostra não tratada termicamente.	74
Figura 35 - Curvas DSC das amostras contendo 50% molar de Nb ₂ O ₅ , tratadas termicamente em diferentes temperaturas e comparadas com a curva DSC da amostra não tratada termicamente.....	75
Figura 36 - Amostras vítreas contendo 50% molar de Nb ₂ O ₅ , dopadas com Eu ³⁺ , antes e após tratamento térmico a 770°C durante 1, 2, 3 e 4 dias.	76
Figura 37 - Curvas DSC das amostras contendo 50% molar de Nb ₂ O ₅ , tratadas termicamente a 770°C durante 1 e 4 dias, comparadas com a da amostra não tratada termicamente.	76
Figura 38 - Amostra vítrea do sistema KPO ₃ -Nb ₂ O ₅ , codopada com Er ³⁺ e Yb ³⁺ , antes e após o tratamento térmico à 770°C durante 24 horas.....	77
Figura 39 - Curvas DSC da amostra com 50% molar de Nb ₂ O ₅ , antes e após o tratamento térmico a 770°C durante 24 horas.	77
Figura 40 - Espectro de excitação para emissão em 610nm da amostra com 20% molar de óxido de nióbio, dopada com Eu ³⁺	79
Figura 41 - Espectro de emissão por excitação em 390nm, das amostra com 20, 30, 40, 45 e 50% molar de óxido de nióbio, dopadas com Eu ³⁺	80
Figura 42 - Espectro de emissão por excitação em 463nm, das amostra com 20, 30, 40, 45 e 50% molar de óxido de nióbio, dopadas com Eu ³⁺	81
Figura 43 - Variação da intensidade normalizada em função do tempo, das amostras com diferentes concentrações de Nb ₂ O ₅ , dopadas com Eu ³⁺	83
Figura 44 - Variação do logaritmo neperiano da intensidade normalizada em função do tempo, das amostras com diferentes concentrações de Nb ₂ O ₅ , dopadas com Eu ³⁺	83

Figura 45 - Espectro de emissão por excitação em 980nm, da amostra vítrea com 50% molar de óxido de nióbio, codopada com Er ³⁺ e Yb ³⁺	86
Figura 46 - Espectro de emissão por excitação em 980nm, da amostra vítrea e da vitrocerâmica com 50% molar de óxido de nióbio, codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a.C.** - Antes de Cristo
- d.C.** - Depois de Cristo
- DSC** - Calorimetria exploratória diferencial
- HOMO** - Highest Occupied Molecular Orbital
- IUPAC** - União Internacional de Química Pura e Aplicada
- LUMO** - Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- NIR** - Infravermelho próximo
- T_c** - Temperatura de pico de cristalização
- T_f** - Temperatura de fusão
- T_g** - Temperatura de transição vítrea
- T_i** - Temperatura final de fusão
- T_x** - Temperatura de início de cristalização
- UV** - Ultravioleta
- VIS** - Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Definições e conceitos de vidros	18
1.2	Vidros fosfato	22
1.3	Vidros niobofosfato	24
1.4	Vitrocerâmicas	26
1.4.1	Nucleação	27
1.4.2	Cristalização	28
1.5	Luminescência de íons terras raras	30
1.5.1	Lantanídeos ou terras raras	30
1.5.2	Eu ³⁺ como sonda estrutural	34
1.5.3	Er ³⁺ para amplificação óptica	36
2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
2.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
2.2	Termogravimetria	41
2.3	Difração de raios x	42
2.4	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível	44
2.5	Fotoluminescência	45
3	OBJETIVOS	49
3.1	Objetivos gerais	49
3.2	Objetivos específicos	49
4	JUSTIFICATIVA	51
5	METODOLOGIA	52
5.1	Materiais	52
5.2	Método de preparo das amostras no sistema KPO₃-Nb₂O₅ dopadas com Eu³⁺	52
5.3	Equipamentos e condições utilizados nas técnicas de caracterização	56
5.3.1	DSC e TG	56
5.3.2	Difração de raio X	56
5.3.3	Espectroscopia de absorção na região UV-VIS-NIR	56
5.3.4	Fotoluminescência	57
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
6.1	Determinação do domínio vítreo	58

6.2	Análise térmica	58
6.2.1	Curvas DSC das amostras vítreas obtidas	58
6.2.2	Termogravimetria da amostra vítrea com 20% molar de Nb ₂ O ₅	61
6.3	Estudos de cristalização	62
6.3.1	Obtenção das fases cristalinas	62
6.3.2	Caracterização das fases cristalinas	63
6.3.2.1	<i>Amostra com 50% molar de Nb₂O₅</i>	63
6.3.2.2	<i>Amostras com 40 e 45% molar de Nb₂O₅</i>	67
6.4	Espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR	69
6.5	Preparação de vitrocerâmicas	72
6.5.1	Nucleação	72
6.5.2	Cristalização	75
6.6	Fotoluminescência	78
6.6.1	Fotoluminescência das amostras dopadas com Eu ³⁺	78
6.6.1.1	<i>Espectro de excitação para emissão em 610nm</i>	78
6.6.1.2	<i>Espectros de emissão por excitação em 390nm e 463nm</i>	80
6.6.1.3	<i>Tempo de vida do nível emissor ⁵D₀</i>	82
6.6.2	Fotoluminescência das amostras codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	86
7	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Araújo (1997), nos últimos tempos materiais vítreos tem despertado grande interesse nos pesquisadores devido às suas propriedades interessantes, sendo um material promissor sob o ponto de vista tecnológico.

Os vidros não são apenas fabricados pelo homem, existem os chamados vidros naturais, que podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente, situação essa que pode ocorrer em erupções vulcânicas. Suas características fizeram com que rapidamente alcançassem alto valor ao longo da história, a ponto dos egípcios os considerarem como material precioso, sendo encontrados em adornos nas tumbas e engastados nas máscaras mortuárias de ouro dos antigos Faraós (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Como ocorre com grande parte dos materiais ditos antigos, o descobrimento de sua fabricação é incerto. Plínio, grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia*, atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem na costa da Síria há cerca de 7000 anos a.C., eles improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, após algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo a reprodução desse fenômeno até alcançar a obtenção de materiais utilizáveis (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Acredita-se que o primeiro vidro feito pelo Homem, em 4000 a.C., seja originário do Oriente Médio, sendo utilizado na época como ornamento. Cerca de 1500 a.C., vasilhames de vidro eram fabricados pela cobertura de um molde de barro com vidro fundido. No 1º Século a.C, a introdução da técnica de sopro proporcionou uma verdadeira revolução, onde artigos de vidro puderam ser produzidos em grande escala. A disseminação da técnica se deu com expansão do império romano. Os primeiros vidros produzidos eram opacos e coloridos, datando do 1º século d.C. o domínio da técnica de produção de vidros transparentes (ZANOTTO, 1989).

Na Idade Média, popularizou-se o uso de vidros para janelas e vitrais, ainda fabricados por meio da técnica de sopro. Por volta de 1700, os copos e jarras brilhantes provenientes de Veneza, os chamados “cristais”, se tornaram célebres (ZANOTTO, 1989).

A produção automatizada de recipientes de vidros planos, tubos e fibras iniciou-se realmente no início do século passado. Em 1915, o primeiro departamento dedicado ao ensino e a pesquisa em vidros foi inaugurado na Universidade de Sheffield, Inglaterra. A partir dos anos 60 houve um notável avanço científico e tecnológico com o desenvolvimento de vitrocerâmicas (ZANOTTO, 1989). Atualmente os vidros fazem parte do nosso dia a dia, sendo empregados em diversas áreas que vão desde a construção civil até as fibras ópticas utilizadas nas telecomunicações.

1.1 Definições e conceitos de vidros

É possível encontrar várias definições na literatura para os materiais vítreos. Michael Faraday, em 1830, foi o primeiro a estudar cientificamente os materiais vítreos e os definiu como sendo "materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si" (FARADAY, 1830 apud ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Em 1921, Lebedev, buscando explicar a estrutura dos vidros, propôs uma hipótese que considerava os vidros como sendo “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos” chamada de hipótese do Cristalito. Esta hipótese foi considerada durante muitos anos, porém descartada após resultados provenientes dos métodos de caracterização estrutural baseados na difração de raios X (LEBEDEV, 1921 apud ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Em 1932, Zachariasen publicou um artigo intitulado “The Atomic Arrangement in Glass”, onde afirmava que a base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento gera um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade, e que as forças interatômicas

eram comparáveis a do cristal correspondente (ZACHARIASEN, 1932 apud ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Zachariasen (1932 apud SENE, 2002), estabeleceu algumas regras empíricas para explicar a estrutura dos óxidos vítreos. De acordo com elas, os óxidos vítreos formam uma rede aleatória, e estas estruturas estariam sujeitas às seguintes regras para um óxido do tipo A_mO_n :

- 1 - Cada oxigênio ou íon O^{2-} só pode estar ligado a, no máximo, dois cátions.
- 2 - As estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar apenas os vértices e nunca as arestas ou faces.
- 3 - Os cátions devem ter três ou quatro átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos.
- 4 - Cada poliedro deve compartilhar, no mínimo, três vértices com outros poliedros.

De acordo com estas regras, os óxidos formadores de vidros são: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 e Ta_2O_5 . Considerando a relação cátion-oxigênio, os óxidos de fórmula A_2O e AO , contrariam as regras de Zachariasen. Os óxidos A_2O_3 , formariam vidros se a distribuição ou configuração dos átomos de oxigênio formar triângulos em torno de cada átomo metálico. Para os óxidos do tipo AO_2 e A_2O_5 , é necessário que os átomos de oxigênio ocupem posições nos vértices de tetraedros em torno de cada átomo A para viabilizar a formação vítrea (ZACHARIASEN, 1932 apud SENE, 2002).

De acordo com Rawson (1980 apud SENE, 2002), os elementos constituintes dos vidros são classificados em três categorias: formadores, modificadores e intermediários.

Os formadores são elementos que sozinhos tem a capacidade de formar uma rede tridimensional aleatória. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que óxidos que apresentam estes elementos formem vidros. Tem-se, por exemplo, o SiO_2 , cuja estrutura fundamental é constituída de tetraedros de SiO_4 . Esta unidade básica é observada tanto numa rede vítrea, como numa rede cristalina, preservando o arranjo ordenado de curta distância (RAWSON, 1980 apud SENE, 2002).

Os modificadores são cátions que apresentam ligações iônicas com ânions da rede vítrea. Os cátions K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} são definidos como modificadores, além de outros. Estes íons unem-se a átomos de oxigênio ligados a apenas um cátion formador ou a estruturas tetraédricas que possuem excesso de carga negativa. A introdução de modificadores às estruturas formadas promove a quebra das ligações entre os tetraedros, formando ânions terminais, os quais são neutralizados pelas cargas dos cátions modificadores. Eles ocupam posições intersticiais, em relação aos grupos que formam a estrutura fundamental tridimensional, modificando algumas propriedades físicas e químicas do vidro, como por exemplo, promovendo a diminuição da viscosidade e da temperatura de fusão, aumentando o coeficiente de expansão térmica, a tendência à cristalização e a durabilidade química, entre outras (RAWSON, 1980 apud SENE, 2002).

Os elementos intermediários podem atuar como modificadores ou formadores. Isso acontece pois, embora não formem estruturas vítreas quando estão presentes isoladamente, podem entrar nestas estruturas substituindo um formador, como é o caso do Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} (RAWSON, 1980 apud SENE, 2002).

Zarzycki (1991 apud ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001), definiu vidro como sendo um “sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”. Em 1997, Shelby formulou uma definição mais completa onde diz que:

“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material não cristalino, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” (SHELBY, 1991 apud ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001, p. 13).

O método mais tradicional de produção de vidro é o de fusão/resfriamento. Ele tem como princípio a mistura de matérias de partida que são fundidas a certa temperatura. Após a fusão, o líquido homogêneo deve ser resfriado, assumindo as propriedades de um sólido (BRAZ, 2014).

De acordo com as definições anteriores, o vidro deve apresentar caráter amorfo o que implica que, durante o processo de resfriamento, não pode haver tempo para que o material se cristalize; e, para que o material amorfo seja um vidro, é necessário que apresente o fenômeno de transição vítrea. O diagrama volume versus temperatura demonstra o comportamento de um líquido submetido a um resfriamento (FIGURA 1). No decorrer dele, ocorre a passagem por uma temperatura conhecida

como temperatura de transição vítrea (T_g), na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas (BRAZ, 2014).

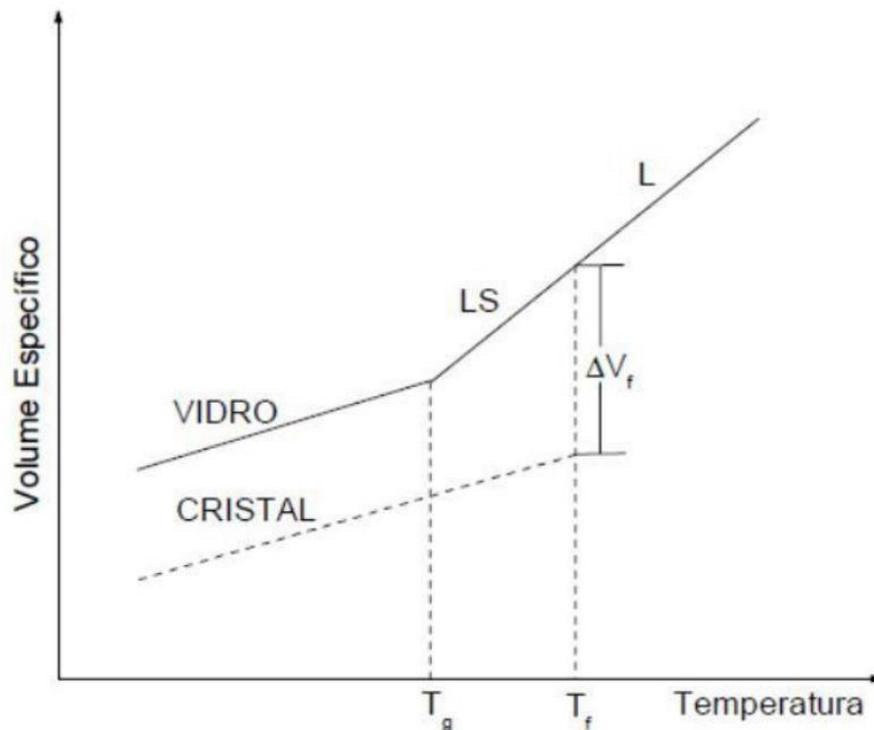


Figura 1 - Variação de volume durante resfriamento de um líquido.
Fonte: ARAÚJO (1997, p. 327).

De acordo com Braz (2014), o fundido ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de fusão (T_f), atravessa uma região de equilíbrio metaestável. Caso esse processo de resfriamento seja suficientemente lento, permitindo que as pequenas unidades se orientem até atingirem as posições adequadas, irá ocorrer a cristalização. No entanto, um resfriamento rápido faz com que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem. Se não ocorrer cristalização, o líquido permanecerá no estado de equilíbrio metaestável, abaixo da temperatura de fusão.

Com a diminuição da temperatura ocorre um rápido aumento da viscosidade, fazendo com que os átomos percam sua mobilidade. Esse fenômeno ocorre em uma faixa de temperatura denominada de transição vítrea. Por definição, a temperatura do ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região vítrea, é chamada de temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica para os vidros, que defini a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada

relaxação estrutural. O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, sem apresentar deformação permanente. Porém, essa resposta elástica não é instantânea, devido a sua viscosidade. Já o comportamento vítreo está associado a um corpo que não pode ser deformado nem permanentemente, nem elasticamente, sendo mais propenso a absorver a energia e dissipá-la, quebrando-se (BRAZ, 2014).

Ao aquecer um vidro acima da T_g , o comportamento viscoelástico tem início devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Dessa forma, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade (AKERMAN, 2000).

1.2 Vidros fosfato

De acordo com a teoria de Zachariasen (1932 apud SENE, 2002), o P_2O_5 é um dos clássicos formadores vítreos. Segundo Aranha (1994), esses vidros apresentam uma vasta região de formação vítrea, sendo possível obter vidros tanto do P_2O_5 sozinho, quanto de uma grande faixa de composições binárias, ternárias, ou mais complexas, através da mistura de fósforo com óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros cátions modificadores de rede. Devido à sua alta higroscopicidade que limitava suas aplicações, até pouco tempo atrás os vidros fosfatos não eram muito estudados.

De acordo com Galeener et al, o P_2O_5 encontra-se na forma tetraédrica, apresentando três ligações simples e uma dupla entre os átomo de oxigênio e de fósforo. Ele confirmou a presença dessa dupla ligação através do espectro Raman do P_2O_5 , onde foi observada uma banda em 1390cm^{-1} referente à vibração $P=O$. Além disso, Galeener concluiu que o P_2O_5 é constituído de tetraedros de PO_4 ligados pelos vértices, formando uma estrutura tridimensional, onde cada tetraedro apresenta três

oxigênios em ponte (“bridging”) e um oxigênio formando uma dupla ligação com o átomo de fósforo (GALEENER et al., 1978 apud ARANHA, 1994).

Segundo Martin e Sigel, a unidade estrutural básica desses sistemas é composta de grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$, os quais podem se interligar a no máximo três outros tetraedros através da formação de ligações P-O-P (MARTIN, 1991; SIGEL, 1977 apud ARANHA, 1994).

Com base nos estudos de Ray (1979 apud ARANHA, 1994), com a adição de cátions, como Ca^{2+} , na proporção de um cátion metálico para uma unidade P_2O_5 , ocorre a despolimerização da rede tridimensional do fosfato, através da quebra das ligações P-O-P, favorecendo com isto o aparecimento dos oxigênios “non-bridging” (-P-O⁻).

Segundo Zerlim (2008), quando há adição destes elementos, as cadeias fosfáticas tendem a se romper formando estruturas bidimensionais. Com base nele, os vidros fosfatos recebem quatro denominações relacionadas com a quantidade de ligações simples oxigênio-fósforo. Se os três átomos de oxigênio ligados por meio de ligações simples a um átomo de fósforo, estiverem ligados a outros átomos de fósforo, o vidro é chamado de ultrafosfato (Q^3), apresentando predominantemente cadeias tridimensionais interconectadas e alta higroscopicidade. Se um dos átomos de oxigênio estiver ligado a um modificador, recebendo o nome de oxigênio terminal e restando dois átomos de oxigênio ligados ao fósforo, o vidro é chamado de metafosfato (Q^2), caracterizado por longas cadeias lineares ou configurações atômicas em formatos de anéis, além de menor grau de higroscopicidade. Se dois átomos de oxigênio estiverem ligados a apenas um átomo de fósforo, têm-se um pirofosfato (Q^1) formado por dímeros, e por fim, se três átomos de oxigênio estiverem ligados a apenas um átomo de fósforo, tem-se um ortofosfato (Q^0), representado por grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ isolados.

A Figura 2 abaixo representa os vários sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfatos.

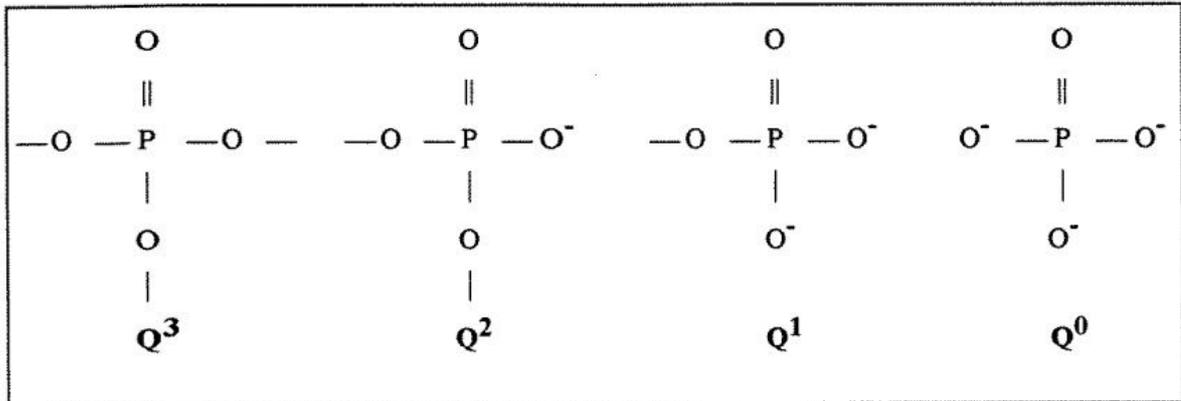


Figura 2 - Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato: Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato.

Fonte: ARANHA (1994, p. 20).

De acordo com Peng e Day (1991a, 1991b, apud ARANHA, 1994), a adição de modificadores de rede na estrutura de vidros fosfatos, como Na_2O , quebra as ligações entre os grupos PO_4 e a rede tridimensional transforma-se numa estrutura unidimensional, tipo cadeia. Os cátions Na^+ ligam-se iônica e não covalentemente aos oxigênios “non-bridging” das diferentes cadeias, e o aumento da força dessas ligações iônicas melhora a durabilidade química desses vidros. O aumento da força da ligação iônica reforça a estrutura do vidro aumentando sua resistência mecânica. Devido à diferença do raio iônico dos íons K^+ , Na^+ , Li^+ , tem-se um aumento na força de ligação iônica entre as cadeias de fosfato quando estes são introduzidos no vidro e, conseqüentemente, aumento da durabilidade química, na seguinte ordem: $K > Na > Li$.

1.3 Vidros niobofosfato

O Brasil possui a maior parte das reservas de nióbio do mundo. Dessa forma, o nióbio vem sendo objeto de estudo de diversos trabalhos, com intuito de se obter aplicações para materiais que contenham este elemento (SENE, 2002).

O Nb_2O_5 apresenta uma série de propriedades interessantes, como um alto índice de refração ($n = 2,4$), um bandgap largo (3,6eV), uma alta constante dielétrica, que varia de 29 à 200 dependendo da fase cristalina e uma baixa energia de fônons (BLANQUART et al., 2012; EMMENEGGER; ROBINSON, 1968 apud AQUINO, 2013).

Além disso, o Nb_2O_5 apresenta interessantes propriedades de polimorfismo, de forma que, de acordo com o método de preparo e temperatura de tratamento térmico, é possível obter diferentes fases cristalinas de Nb_2O_5 . De maneira geral, os autores reconhecem duas fases cristalinas principais: a fase T ou γ , ortorrômbica, que cristaliza-se à 500°C e a fase H ou α , monoclinica, que cristaliza-se à 1100°C (NOWAK; ZIOLEK, 1999 apud AQUINO, 2013).

De acordo com os resultados da espectroscopia na região do infravermelho e Raman obtidos por ARANHA (1994), foi observado que em vidros niobofosfatos, o nióbio quebra as ligações P-O-P, compartilhando com os átomos de fósforo a posição de formador da rede vítrea. Em baixas concentrações de óxido de nióbio, o sistema apresenta grandes quantidades de ligações P-O-P, essas que dão lugar a ligações do tipo -O-P-O-Nb-O-P-, conforme o aumento dessa concentração. Com a introdução de mais óxido de nióbio, o sistema tende a formar cadeias do tipo -Nb-O-Nb-, com tetraedros de PO_4 ocupando as extremidades dessa cadeia (FIGURA 3).

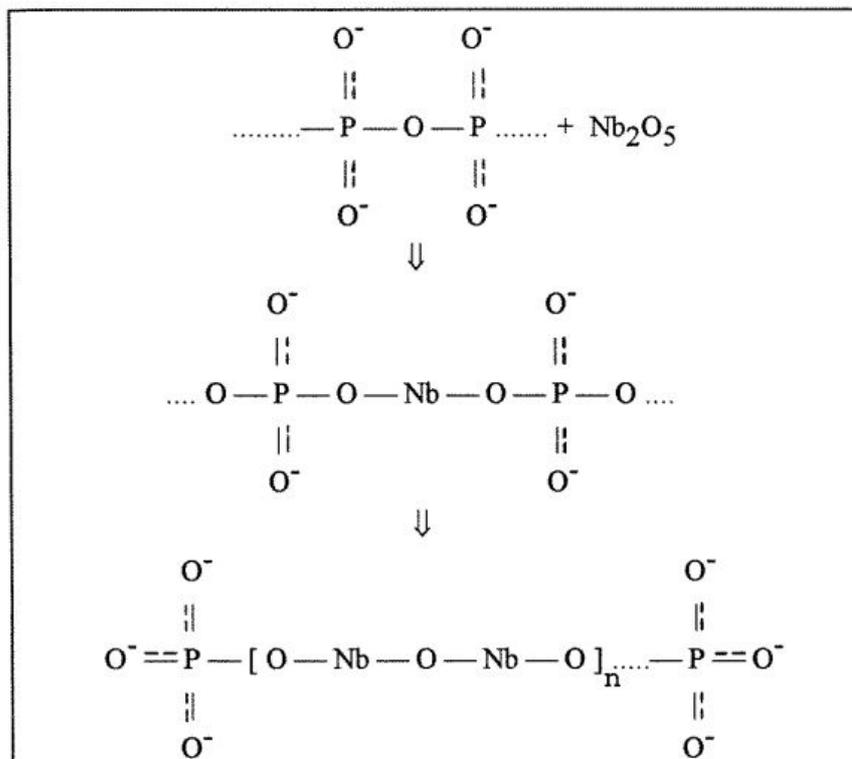


Figura 3 - Esquema da estrutura de vidros niobofosfatos com o aumento da concentração de óxido de nióbio.

Fonte: ARANHA (1994, p. 69).

A introdução de Nb_2O_5 em diversos sistemas vítreos dopados com íons terras raras para aplicações fotônicas, tem sido reportada na literatura com melhorias

significativas na estrutura desses materiais, além de aumento do índice de refração, da solubilidade de íons terras raras e redução da energia de fônons, afetando diretamente as propriedades ópticas e luminescentes desses materiais (AQUINO, 2013).

Sene et al. (2004), prepararam vidros fosfatos com adição de Nb_2O_5 em diferentes proporções molares (%) através do método de fusão/resfriamento, variando a dopagem de 1 a 5% em mol de íons terras raras Nd^{3+} e Yb^{3+} e 1% em mol de Er^{3+} , Pr^{3+} e Ho^{3+} , resultando em materiais ópticos com alta transparência na região do visível e infravermelho próximo. Foi constatado um aumento no índice de refração dos vidros, bem como uma redução nos grupos OH aumentando-se a proporção em mol (%) de Nb_2O_5 , diminuindo assim a higroscopicidade característica desses vidros, e a consequente supressão da luminescência em $1,5\mu\text{m}$. Como resultado, nos vidros co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , foi obtido uma eficiência de emissão de 91% para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} e tempos de vida de 6,1ms. As melhorias nas propriedades ópticas no sistema vítreo, bem como a solubilidade de diversos íons terras raras sem afetar as mesmas, tornam esses materiais propensos para aplicações ópticas.

1.4 Vitrocerâmicas

Os materiais denominados vitrocerâmicas são geralmente definidos como sólidos amorfos contendo policristais e podem ser preparados através da cristalização controlada dos vidros, ou seja, basicamente são vidros contendo cristais com dimensões nanométricas. Esses materiais apresentam uma fase vítrea e uma fase cristalina, essa última que pode ser obtida por meio de um tratamento térmico controlado que promove a nucleação e o crescimento de cristais dentro de uma matriz vítrea. O controle do tratamento térmico é necessário para evitar que o vidro cristalize por completo. As vitrocerâmicas apresentam propriedades distintas às dos vidros que lhes deram origem, como por exemplo, alta resistência mecânica, baixa reatividade química, baixos coeficientes de expansão térmica, além da intensificação das propriedades luminescentes (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001). Essa intensificação

da luminescência está relacionada à inserção de regiões cristalinas no meio vítreo, que podem melhorar a eficiência de emissão dos íons lantanídeos caso eles migrem preferencialmente para a fase cristalina durante a cristalização controlada.

Tratamentos térmicos apropriados podem promover a cristalização ou devitrificação dos vidros. Dessa maneira, pode-se converter o vidro em uma vitrocerâmica que apresente características e propriedades superiores à do vidro original (STEWART, 1971). O processo no qual a rede regular do cristal é gerada de uma estrutura menos ordenada, é chamado de cristalização, e geralmente acontece em duas etapas distintas. A primeira etapa envolve a formação de um número considerável de núcleos e a segunda o crescimento desses núcleos para a formação dos cristais (CASSANJES, 1999).

1.4.1 Nucleação

Em consequência das flutuações térmicas localizadas no vidro, observa-se a formação de uma nova fase mais ordenada denominada embrião, que são pequenos agregados de átomos com ordenamento característicos de um cristal. Aqueles embriões que têm um tamanho crítico capaz de se desenvolver de maneira espontânea em uma partícula maior e estável, são chamados de núcleos. A nucleação ocorre porque átomos estão em constante movimento como resultado da energia térmica do sistema. Ela pode ser entendida e classificada como superficial ou volumétrica, dependendo da origem dos primeiros núcleos formados. Na nucleação superficial, forma-se os embriões na superfície do material com direção ao volume, de maneira heterogênea, devido à presença de imperfeições ou trincas na superfície dos vidros. Já na volumétrica, eles se formam homogeneamente em todo seu volume (CASSANJES, 1999).

Para se obter vitrocerâmicas transparentes, é necessário ter o controle dos processos de nucleação e crescimento de cristais, para que ocorra assim, uma distribuição homogênea dos nanocristais no volume do vidro precursor.

De acordo com Ray e Day (1996), para atingir uma distribuição homogênea dos núcleos de cristalização no volume da amostra vítrea, o processo de nucleação deve ocorrer de forma volumétrica e não superficial. O processo predominante de cristalização, pode ser determinado ao se comparar as curvas DSC da amostra na forma de monólito e na forma de pó. Os processos de cristalização superficiais geralmente se caracterizam por um deslocamento representativo (maior que 50°C) do pico de cristalização para menores temperaturas na amostra em pó e também por um aumento da intensidade desse pico. Já no caso de um processo de cristalização volumétrica, não há diferença notável entre as curvas DSC da amostra na forma de pó e de monólito, e os deslocamentos do pico de cristalização são pouco relevantes (menor que 20°C).

1.4.2 Cristalização

Para que ocorra a cristalização, um núcleo deve estar presente. A cristalização pode ou não ser controlada, dependendo do número de núcleos e da temperatura. Se somente alguns núcleos estão presentes no vidro, o processo de cristalização é difícil de ser controlado resultando em um corpo com cristais grandes em pequenas quantidades (STEWART, 1971). Contudo, a cristalização pode ser controlada quando muitos núcleos estão presentes em um corpo. O processo de cristalização controlada resulta em um corpo com cristais com dimensões muito pequenas. É possível também que a formação dos núcleos possa ser aumentada com a adição de agentes nucleantes ou pelo uso de formulações vítreas que são auto nucleantes (CASSANJES, 1999).

Tamann (1925) e Blau (1993) ilustraram que a formação dos cristais depende:

- do número de núcleos formados;
- da taxa de crescimento dos cristais;
- da viscosidade do vidro.

Para melhor explicar o processo de nucleação e crescimento de cristais, a Figura 4 ilustra a variação da taxa de nucleação (N) e da taxa de crescimento de cristais (C) em função da temperatura.

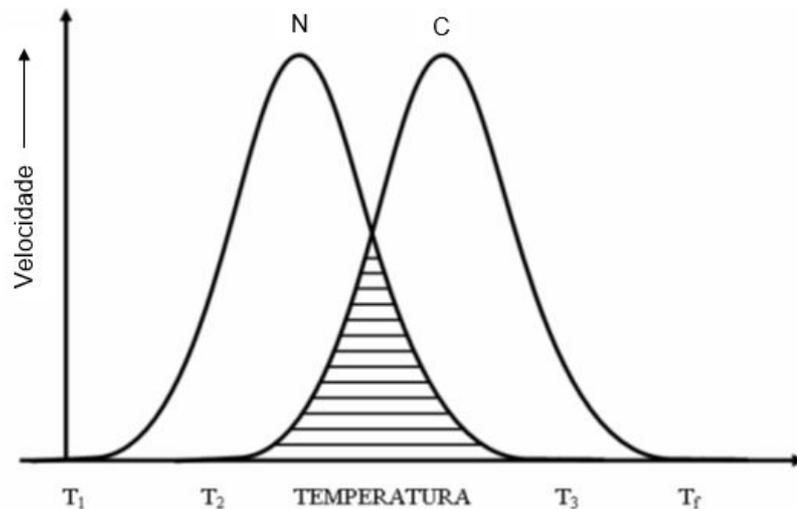


Figura 4 - Variação da taxa de nucleação e taxa de crescimento de cristais em função da temperatura. Fonte: ARAÚJO (1998, p. 360).

É possível determinar as curvas N e C experimentalmente com certa facilidade e precisão através de análises térmicas. A nucleação se inicia em certo ponto T_1 e ocorre até certo valor de temperatura chamado de T_3 , passando por T_2 . Concomitantemente a nucleação ocorre também o crescimento de cristais, na região entre T_2 e T_f . Sabendo que o crescimento de cristais depende diretamente da formação de núcleos, a cristalização dependerá do tamanho da área superposta das curvas N e C, que representa a região entre T_2 e T_3 . Se esta região for pequena, não ocorrerá nenhuma cristalização perceptível e então tem-se uma formação vítrea. Mas se N e C forem grandes, as curvas irão apresentar uma superposição considerável e, conseqüentemente, maior possibilidade de cristalização. Entretanto, se nesta mesma região, entre T_2 e T_3 , N for pequena e C grande, irá ocorrer uma cristalização mínima dentro da fase amorfa. Por fim, se N for grande e C pequena, ocorrerá a formação de um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos (SANCHES, 2007).

Com base nessas informações, uma vitrocerâmica pode ser obtida aquecendo-se o vidro entre T_1 e T_2 de modo a controlar o número de núcleos formados. Depois dos núcleos formados deve-se aquece-la na faixa de temperatura entre T_3 e T_f para que então os cristais cresçam. O tempo desses tratamentos térmicos é um dos fatores principais que regem o processo e que deve ser determinado experimentalmente para

que se obtenha uma vitrocerâmica de boa qualidade óptica e alta intensidade de luminescência.

1.5 Luminescência de íons terras raras

1.5.1 Lantanídeos ou terras raras

Segundo a IUPAC, o termo lantanídeo é utilizado para designar os elementos que se encontram entre o lantânio (La, Z=57) e o lutécio (Lu, Z=71), e o termo terras raras designa todos esses elementos acrescidos do ítrio (Y, Z=39) e escândio (Sc, Z=21). Apesar do nome, os elementos terras raras podem ser mais abundantes que outros elementos não pertencentes a esse grupo, como por exemplo o túlio (0,5ppm) e lutécio (0,8ppm), que são mais abundantes que a prata (0,07ppm) e o bismuto (0,008ppm) (AQUINO, 2013).

Atualmente os maiores produtores de terras raras são a China, com 37% da produção mundial, seguido pela Rússia, com 19%, e os EUA, com 13%. As aplicações desses elementos se deram primeiramente como camisas de lampiões. Atualmente são utilizados em diversas aplicações, que vão desde catalisadores no craqueamento de petróleo, ímãs, lasers e materiais luminescentes, que por sua vez originam outra gama de aplicações, tais como amplificadores ópticos, telas de TV e monitores, biomarcadores, entre outros. Essa série de aplicações deriva de sua estrutura eletrônica particular. A sua configuração eletrônica consiste no preenchimento progressivo da camada interna $4f^n$ (onde n varia de 0 a 14 elétrons) resultando na configuração $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$. Dessa forma, os orbitais $4f^n$ são blindados pelos orbitais 5d e 6s e são pouco afetados pelo campo cristalino, apresentando um comportamento próximo ao do íon livre. Esses orbitais internos são o que fazem os elementos terras raras tão singulares (AQUINO, 2013).

Outra característica desses elementos é a contração lantanídica, uma diminuição no tamanho atômico à medida em que aumenta-se o número atômico. A

contração ocorre pelas características direcionais dos orbitais 4f, que fazem com que ocorra uma blindagem reduzida dos elétrons 4f em relação à carga nuclear. Isso aumenta a atração de toda a nuvem eletrônica e a redução do raio iônico. A valência mais comum desses elementos é 3⁺ devido ao aumento progressivo nas energias de ionização, sendo a quarta energia de ionização muito maior que a terceira; assim, o gasto energético para formação desse estado é consideravelmente maior e pouco favorável (AQUINO, 2013).

Os íons terras raras apresentam propriedades luminescentes devido às transições eletrônicas dentro da camada 4f. Essas transições intraconfiguracionais f-f são proibidas pela regra de seleção de Laporte, que proíbe transições entre estados com a mesma paridade de suas respectivas funções de onda. Essa regra de seleção pode ser relaxada quando o íon lantanídeo se encontra na presença de um campo ligante com simetria sem centro de inversão. Esse fato provoca uma distorção da simetria esférica do íon livre, levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas. Essa mistura de configurações relaxa a regra de Laporte (AQUINO, 2013).

De forma generalizada, pode-se descrever os níveis energéticos de um íon ou átomo através da equação de Schrödinger. Por se tratar de sistemas multieletrônicos, usa-se a aproximação do campo central, ou seja, cada elétron 4f sofre independentemente a influência do núcleo e demais elétrons. Através dessa aproximação é possível usar as funções de onda de hidrogênio para construir funções de onda de átomos multieletrônicos. O Hamiltoniano do campo central (H_0), é então, descrito envolvendo as energias das diferentes configurações eletrônicas possíveis para cada íon. O Hamiltoniano do campo central pode ser expresso como (EQUAÇÃO 1) (LIU, 2005 apud AQUINO, 2013):

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1)$$

Entretanto, o hamiltoniano de campo central H_0 não descreve adequadamente a energia total do íon devido à ocorrência de perturbações que devem ser consideradas. A primeira perturbação importante em sistemas multi-eletrônicos é a repulsão intereletrônica (H_{RE}) entre elétrons f, que resulta em quebra de degenerescência dos níveis de energia do íon em termos ^{2S+1}L , sendo L momento

orbital total e S momento de spin total (LIU, 2005 apud AQUINO, 2013). O acoplamento spin orbita (H_{SO}) entre o spin e o momento angular dos elétrons resulta novamente em desdobramento dos níveis de energia ^{2S+1}L em $J=L+S$ níveis com denominação $^{2S+1}L_J$ (MALTA; CARLOS, 2003; LIU, 2005 apud AQUINO, 2013). A última perturbação refere-se ao Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}). Quando o íon lantanídeo é inserido num ambiente químico, como um meio cristalino, sua simetria esférica é quebrada e os níveis de energia ficam sob influência do meio cristalino, ocorrendo uma quebra de degenerescência em $2J+1$ níveis Stark de acordo com a simetria que os íons terra rara ocupam (AQUINO, 2013). Dessa forma, o hamiltoniano do íon que representa a energia total do íon em ambiente cristalino pode ser representado por (EQUAÇÃO 2) (BRAZ, 2014):

$$H_{\text{ion}} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} + H_{CL} \quad (2)$$

A simetria ocupada pelos íons lantanídeos está diretamente ligada às propriedades luminescentes e um estudo estrutural é fundamental em aplicações de materiais dopados com íons lantanídeos (AQUINO, 2013). A magnitude relativa de cada perturbação no desdobramento dos níveis de energia do íon pode ser observada na Figura 5 abaixo.

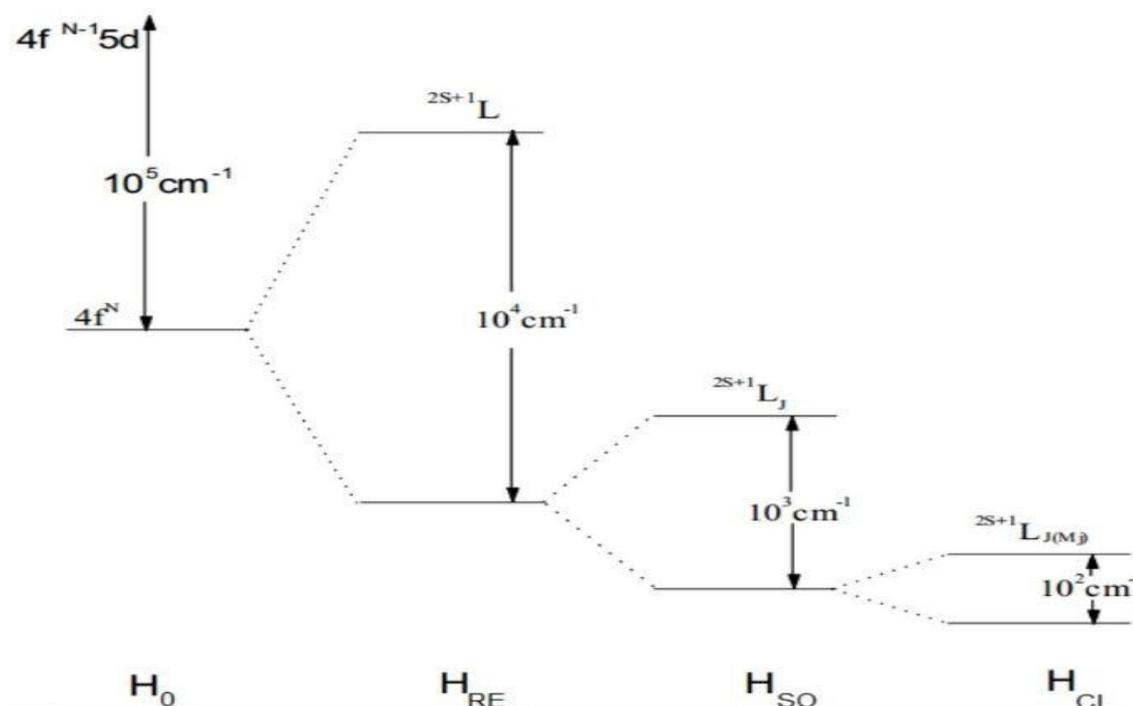


Figura 5 - Efeito das diferentes perturbações no hamiltoniano de campo central H_0 .
Fonte: AQUINO (2013, p. 15).

De acordo com a distribuição dos íons terra rara na matriz, sua alta concentração pode levar a processos de transferência de energia devido à diminuição da distância íon-íon entre os mesmos (AQUINO, 2013).

Segundo Auzel (2004), os principais processos de transferência de energia distinguem-se entre transferência radiativa, transferência não radiativa, transferência de energia assistida por multifônons e relaxação cruzada. Seguindo a nomenclatura tradicional dos materiais luminescentes, o íon que é excitado diretamente é chamado de sensibilizador (S) e o íon cuja energia é transferida e que emite fótons é chamado de ativador (A). A Figura 6 apresenta de forma esquemática os principais processos de transferência de energia entre dois íons.

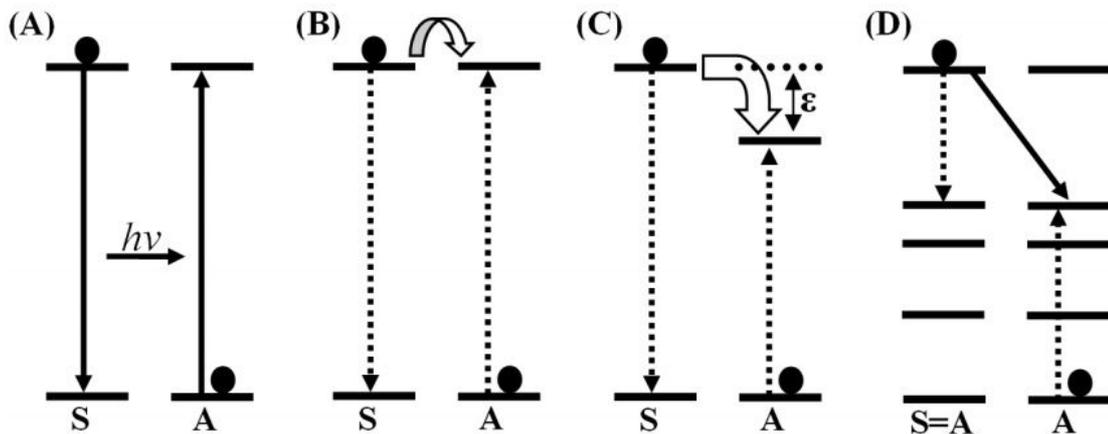


Figura 6 - Mecanismos de transferência de energia entre dois íons: (A) transferência radiativa, (B) transferência não radiativa, (C) transferência assistida por multifônons e (D) relaxação cruzada.

Fonte: AUZEL (2004, p. 141).

Na transferência de energia radiativa (FIGURA 6A), fótons são emitidos pelos íons sensibilizadores (S) e absorvidos pelos íons ativadores (A). Outra possibilidade de transferência de energia é quando dois íons com diferenças de energia do estado fundamental e excitado, parecidas, interagem de tal forma que a energia de excitação é transferida do íon sensibilizador para o íon ativador antes da emissão de 1 fóton, a chamada transferência não radiativa (FIGURA 6B). Um terceiro tipo de transferência ocorre quando dois íons apresentam uma diferença de energia entre seus estados excitados. Nesse caso, foi encontrado experimentalmente que uma transferência de energia não radiativa assistida por fônons da matriz pode acontecer como apresentado na Figura 6C. O último tipo de transferência de energia refere-se a relaxação cruzada (FIGURA 6D), que é um caso especial de transferência não

radiativa. Nesse tipo de processo, a energia de um íon sensibilizador no estado excitado é transferida a um íon ativador próximo, promovendo-o a um estado de mais alta energia, enquanto o íon doador decai a um estado de mais baixa energia. Ao final do processo os dois íons encontram-se em um estado excitado intermediário entre os estados iniciais. A condição para ocorrência desse processo sem perda de energia é que os íons sensibilizadores e ativadores estejam localizados em níveis de energia com a mesma diferença de energia entre eles. A relaxação cruzada também pode ocorrer envolvendo um único tipo de íon lantanídeo, o qual atuará tanto como doador como ativador (AUZEL, 2004).

1.5.2 Eu^{3+} como sonda estrutural.

A luminescência dos íons Eu^{3+} na região do visível é amplamente utilizada como sonda estrutural em materiais e moléculas devido à especificidade dos níveis de energia do Eu^{3+} . Como descrito anteriormente, os níveis de energia $^{2S+1}L_J$ formados devido às repulsões intereletrônicas e acoplamentos spin-órbita (H_{SO}) sofrem novamente desdobramento em $2J+1$ níveis Stark pela influência do campo cristalino. Assim, para o estado excitado 5D_0 , a quebra de degenerescência pelo campo cristalino resulta em um único centro emissor ($2 \times 0 + 1 = 1$), diferente de outros lantanídeos que apresentam uma quebra de degenerescência em múltiplos níveis.

A transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é do tipo dipolo magnético e não é influenciada pelo ambiente cristalino, enquanto que, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ chamada de transição hipersensível, é do tipo dipolo elétrico e é muito sensível à simetria do sítio do Eu^{3+} .

A presença do Eu^{3+} em sítios de baixa simetria resulta no aumento da intensidade da transição hipersensível devido à maior quebra das regras de simetria.

A avaliação da razão de intensidade entre as duas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ fornece informações importantes da simetria ocupada pelo íon Eu^{3+} , onde valores próximos ou menores que 1 são observados para sítios altamente simétricos, enquanto valores maiores (até 10) foram reportados para sítios do Eu^{3+} de baixa simetria. Além disso, a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica a ocupação desses íons

em sítios de baixa simetria que não possuem um centro de inversão (REISFELD et al., 2004 apud AQUINO, 2013).

A Figura 7 representa os níveis de energia do íon Eu^{3+} , apresentando as transições observadas nos espectros eletrônicos de emissão do visível. Nela, tem-se a emissão do nível excitado $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$, onde J varia de 0 a 6. Sendo as transições de J = 0, 1, 2, 3 e 4 na região de 580 a 710nm (REMONTE, 2008).

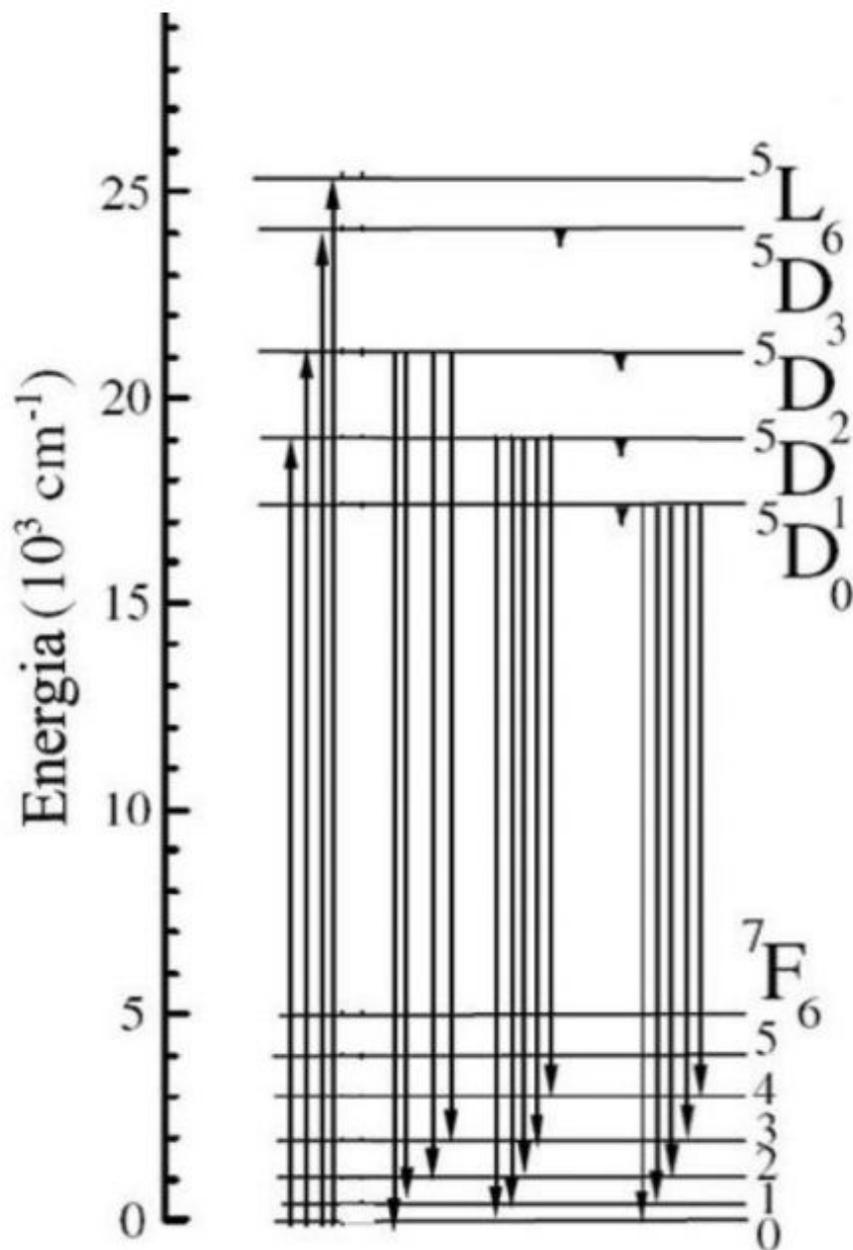


Figura 7 - Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} com quebra de degenerescência. Fonte: REMONTE (2008, p. 20).

1.5.3 Er³⁺ para amplificação óptica

Os sistemas de telecomunicação ópticos que utilizam a transmissão de ondas eletromagnéticas em meios dielétricos de sílica (SiO₂) na forma de fibras, trabalham na região de 1,5µm. Essa região do infravermelho próximo permite maior eficiência na transmissão de dados por ser a região de menor atenuação da sílica como exemplificado na Figura 8 (BRAZ, 2014).

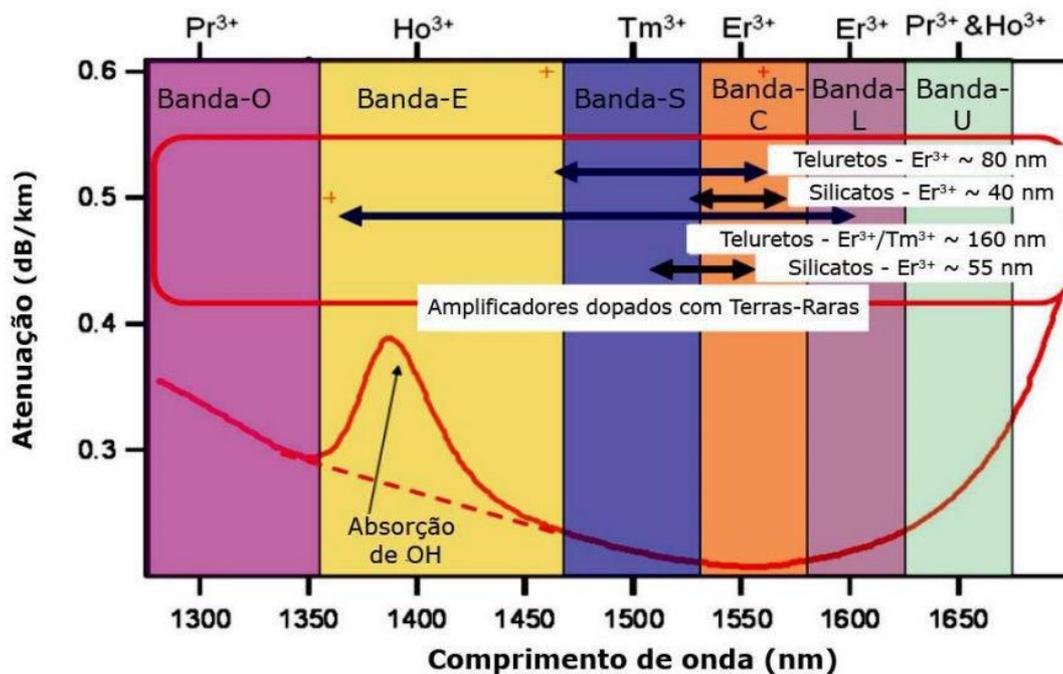


Figura 8 - Curva de atenuação versus comprimento de onda mostrando as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações, bem como os diferentes íons terras raras e matrizes e as regiões de abrangência características dos mesmos.

Fonte: PRAKASH (2011, p. 280).

Apesar da baixa atenuação da sílica nos comprimentos de onda utilizados para transmissão de dados, o sinal sofre uma certa atenuação ao longo da transmissão na fibra e necessita ser amplificado em intervalos de distância regulares.

Os amplificadores optoeletrônicos utilizados para reamplificar o sinal apresentam algumas desvantagens, isso porque o sinal óptico é convertido em sinal elétrico, o qual é amplificado e novamente convertido em sinal óptico para transmissão na fibra óptica. Essas conversões resultam em perdas de dados assim como um tempo relativamente longo para a amplificação do sinal.

Dessa forma, sistemas amplificadores ditos "tudo óptico" foram desenvolvidos para amplificar diretamente o sinal óptico e "re-injetar" na fibra. O princípio desses amplificadores ópticos é baseado no fenômeno de emissão estimulada, no qual a matéria, quando em estado eletrônico excitado e perturbada por um fóton, pode perder energia resultando na criação de algum outro fóton. O fóton responsável da perturbação não é destruído no processo, e o segundo fóton é criado com a mesma fase, frequência, polarização e direção do fóton original (BRAZ, 2014).

O íon Er^{3+} apresenta uma configuração eletrônica na qual a diferença de energia entre o nível fundamental $^4I_{15/2}$ e o primeiro nível excitado $^4I_{13/2}$ é de aproximadamente 6450cm^{-1} . Desta forma, relaxações radiativas do nível $^4I_{13/2}$ para o nível fundamental geram um fóton de comprimento de onda na região de 1550nm , correspondente ao comprimento de onda utilizado nas telecomunicações. O comprimento de onda geralmente utilizado para excitação do nível $^4I_{13/2}$ é de 980nm , permitindo a excitação do nível $^4I_{11/2}$ e população do nível $^4I_{13/2}$ por decaimento não radiativo conforme apresentado na Figura 9 (BRAZ, 2014).

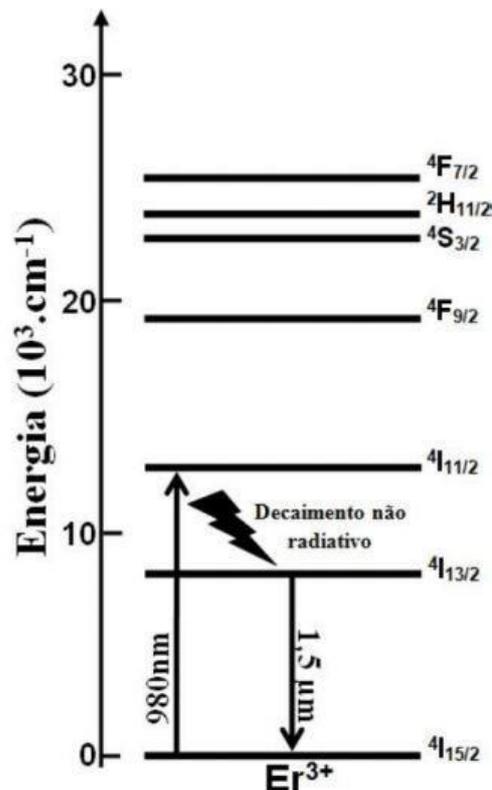


Figura 9 - Representação dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} .
Fonte: AQUINO (2013, p. 7).

A excitação dos íons Er^{3+} em comprimento de 980nm para emissão em torno de 1550nm é vantajosa em relação à excitação de níveis mais energéticos do Er^{3+} com luz visível, visto que lasers trabalhando nesse comprimento de onda apresentam um custo e um tamanho reduzido, tornando-os viáveis como fonte de excitação de fibras amplificadoras. Porém, a excitação dos íons Er^{3+} nesse comprimento de onda não é muito eficiente devido à baixa seção de choque do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . A seção de choque representa a eficiência de um determinado nível de energia de absorver um comprimento de onda ressonante com o gap de energia entre o nível fundamental e o nível considerado. Portanto, a seção de choque pode ser entendida como a "quantidade de energia" que pode ser absorvida quando o nível considerado é excitado. Devido a essa baixa seção de choque do nível $^4I_{11/2}$, a absorção em 980nm é baixa, resultando em baixa intensidade de emissão em torno de 1550nm (BRAZ, 2014).

Uma das alternativas desenvolvida nos últimos anos para contornar esse problema consiste na introdução, no meio amplificador, de um íon chamado de sensibilizador, que absorve o comprimento de onda de excitação com mais eficiência e transfere essa energia ao íon emissor. No caso de emissão do Er^{3+} em torno de 1500nm, com excitação em 980nm, o íon itérbio Yb^{3+} é amplamente utilizado como sensibilizador do íon Er^{3+} (AQUINO, 2013).

Os íons Itérbio vêm sendo utilizados na literatura como sensibilizadores dos íons Er^{3+} . Esse efeito é possível devido à sua seção de choque, que é 10 vezes maior que a dos íons Er^{3+} , possibilitando uma maior absorção dos fótons de excitação à 980nm. Além disso, a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} tem a mesma energia que a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , permitindo assim um processo de transferência de energia eficiente, que pode levar a um aumento na intensidade de luminescência na região do infravermelho próximo, bem como processos de conversão ascendente de energia. Os processos de conversão ascendente são originados de processos de transferência de energia sequenciais. O processo de conversão ascendente de energia foi demonstrado pela primeira vez por Auzel em 1973, ao observar uma emissão verde em vidros co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sob excitação na região do infravermelho. O autor atribuiu esse fenômeno a transferência de energia entre íons que já se encontravam no estado excitado e uma sequência de absorção de fótons

levaria os íons lantanídeos a estados excitados de mais alta energia, de onde emitiriam nas diversas regiões do visível (AUZEL, 1973 apud AQUINO, 2013).

Os íons Yb^{3+} são excitados ao estado $^2\text{F}_{5/2}$ de onde transferem energia ao estado $^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . A partir desse estado podem ocorrer essencialmente dois processos. O primeiro processo que pode ocorrer é um decaimento não radiativo ao estado $^4\text{I}_{13/2}$ e a intensificação da emissão em $1,5\mu\text{m}$. O segundo processo é a população do estado $^4\text{F}_{7/2}$ a partir da absorção de um segundo fóton no estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, com conseqüente emissão nas regiões do verde e do vermelho devido a um processo de conversão ascendente (AQUINO, 2013). A Figura 10 exemplifica esse esquema.

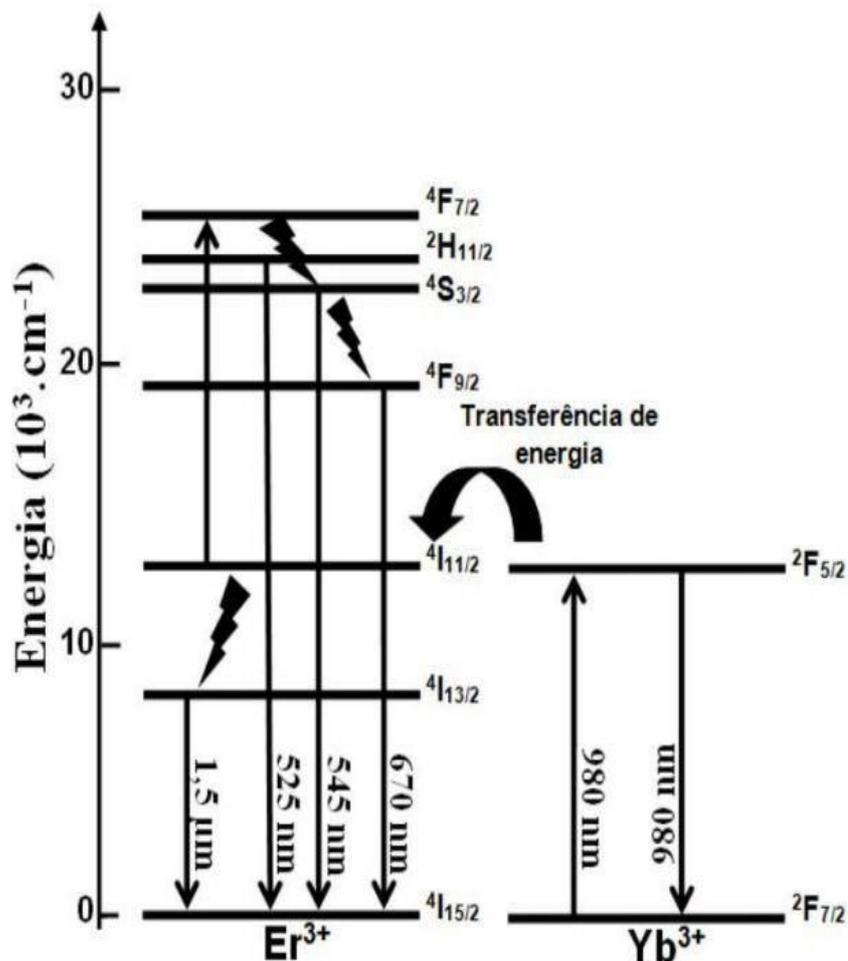


Figura 10 - Níveis de energia dos íons Er^{3+} e íons Yb^{3+} e intensificação das emissões na região do infravermelho próximo e no visível decorrentes de processos de conversão ascendente, evidenciando a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e os íons Yb^{3+} .

Fonte: AQUINO (2013, p. 19).

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As reações químicas ou mudanças estruturais de uma substância vítrea são acompanhadas por liberação ou absorção de energia na forma de calor. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) detecta qualquer fenômeno que produza uma mudança entálpica, ou uma mudança na capacidade calorífica. Dessa forma, quando uma substância cristaliza, ocorre um efeito exotérmico, pois a energia livre de uma rede cristalina regular é menor que a de um estado líquido desordenado. Ao contrário, temos a fusão de um cristal que se trata de um fenômeno endotérmico (CASSANJES, 2003).

A técnica DSC consiste no aquecimento programado, a uma taxa constante, de uma amostra e de uma referência, que é um porta-amostra vazio. A quantidade de calor fornecida à amostra para que esta se mantenha à uma mesma temperatura que a referência é registrada, e representada em um gráfico de fluxo de calor (W) em função da temperatura (°C) (CASSANJES, 2003).

Na análise DSC de uma amostra vítrea, aumentando-se a temperatura da amostra, o primeiro fenômeno que se nota é o de uma mudança na linha de base correspondente à transição vítrea. Com o aumento contínuo da temperatura da amostra, observa-se um pico exotérmico correspondente à cristalização do vidro, e a seguir um pico endotérmico, característico da fusão da fase cristalina. A Figura 11 apresenta uma curva típica de DSC para uma amostra vítrea; nela estão marcadas as temperaturas características dos vidros (CASSANJES, 2003).

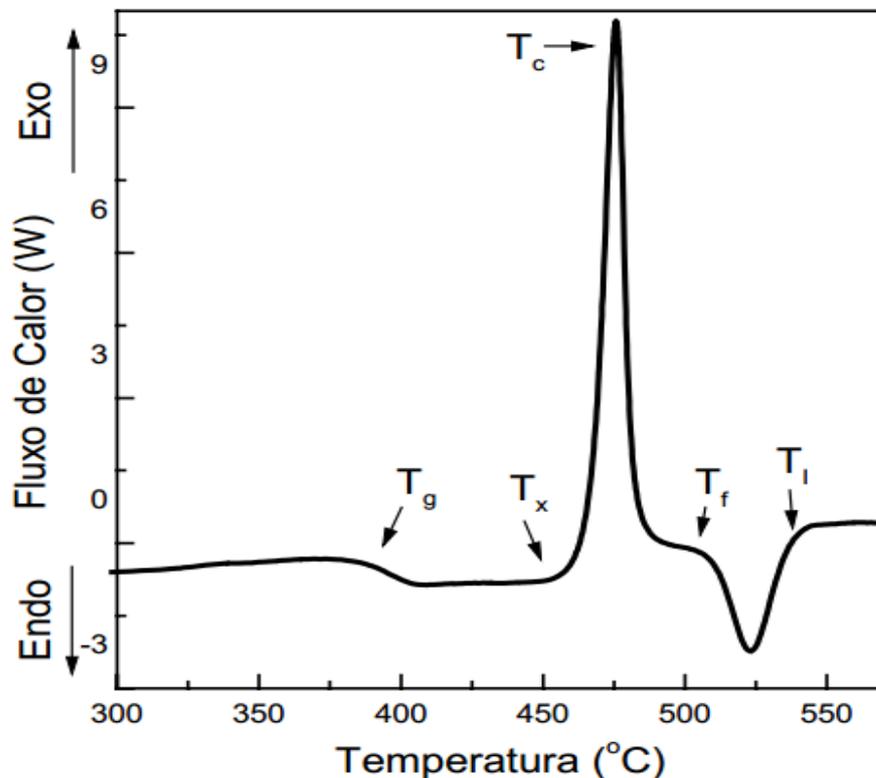


Figura 11 - Curva típica de um DSC para uma amostra vítrea.
 Fonte: CASSANJES (2003, p. 41).

A temperatura de transição vítrea (T_g) é determinada traçando-se duas tangentes à inflexão da linha base, o ponto em que estas tangentes se cruzam é considerado como o valor de temperatura de transição vítrea. Isto é feito também para a temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de fusão (T_f) e temperatura final da fusão (T_i). Já a temperatura de cristalização (T_c), é determinada encontrando o valor de temperatura do pico da cristalização. Outro parâmetro que pode ser determinado é o de estabilidade térmica frente à cristalização do vidro, que consiste na diferença entre a temperatura de início da primeira cristalização e a temperatura de transição vítrea ($T_{x1}-T_g$).

2.2 Termogravimetria

É uma técnica termoanalítica baseada na variação de massa de uma amostra com a variação de temperatura ou tempo. Variáveis como taxa de aquecimento e

atmosfera podem influenciar nos resultados obtidos por esta técnica (PEREIRA, 2012).

Através dessa técnica é obtida uma curva termogravimétrica, mais comumente chamada de TG, onde podem ser notados os seguintes aspectos:

- 1 - Patamares, regiões onde não ocorre mudança de massa na amostra.
- 2 - Seguimentos curvos, onde ocorre mudança de massa na amostra.

As curvas de TG fornecem dados de variação de massa que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, composição e composição do resíduo da análise (GABBOTT, 2008; IONASHIRO, 2004).

2.3 Difração de raios x

De acordo com BRAZ (2014), a difração de raios X é uma técnica de caracterização estrutural de materiais cristalinos, que consiste na interação de ondas eletromagnéticas na faixa dos raios X com os planos atômicos de uma estrutura cristalina. Como o comprimento dos raios X é da ordem de grandeza da distância interplanar, os planos interatômicos podem difratar o feixe de raios e originar um padrão de difração construído à partir das interferências construtivas e destrutivas entre essas ondas eletromagnéticas (FIGURA 12). O fenômeno de difração segue a lei de Bragg (EQUAÇÃO 3):

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

em que n é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração.

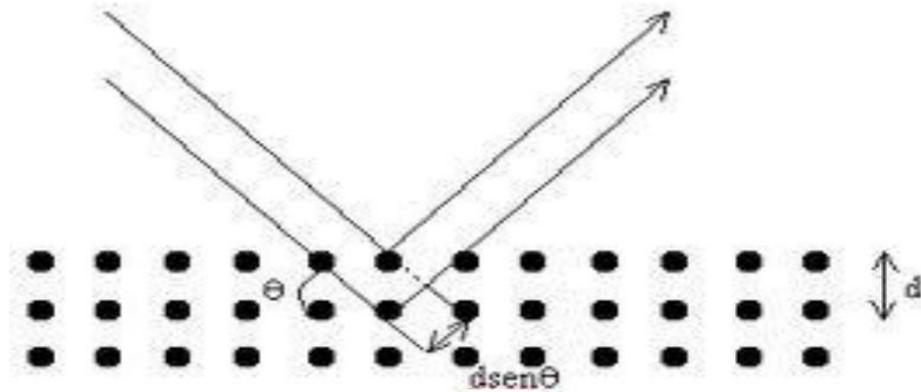


Figura 12 - Representação do fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura.

Fonte: BRAZ (2014, p.35).

No caso dos vidros, que são materiais não cristalinos, a difração de raios X permite confirmar o caráter amorfo da amostra e também identificar a presença de fases cristalinas, formadas pela cristalização após tratamento térmico (BRAZ, 2014).

Os vidros, não apresentam ordem a longo alcance no arranjo atômico; com isso, o difratograma não apresenta picos de difração. O difratograma característico de um material amorfo apresenta um alargamento criado pela distribuição de picos, originados pela desordem atômica do material e ordem a curto alcance (BRAZ, 2014).

Em materiais cristalinos, a técnica pode ser aplicada de várias maneiras. A difração de raios de monocristais permite obter dados extremamente precisos dos parâmetros da rede cristalina como distâncias interatômicas, grupo espacial, coordenadas e natureza dos diferentes átomos compondo a cela unitária. Quando se trata de difração de pó, a principal aplicação consiste na identificação de fases cristalinas previamente catalogadas em bases de dados de estruturas cristalinas (BRAZ, 2014).

A Figura 13 ilustra os difratogramas de um material cristalino e um amorfo de mesma composição.

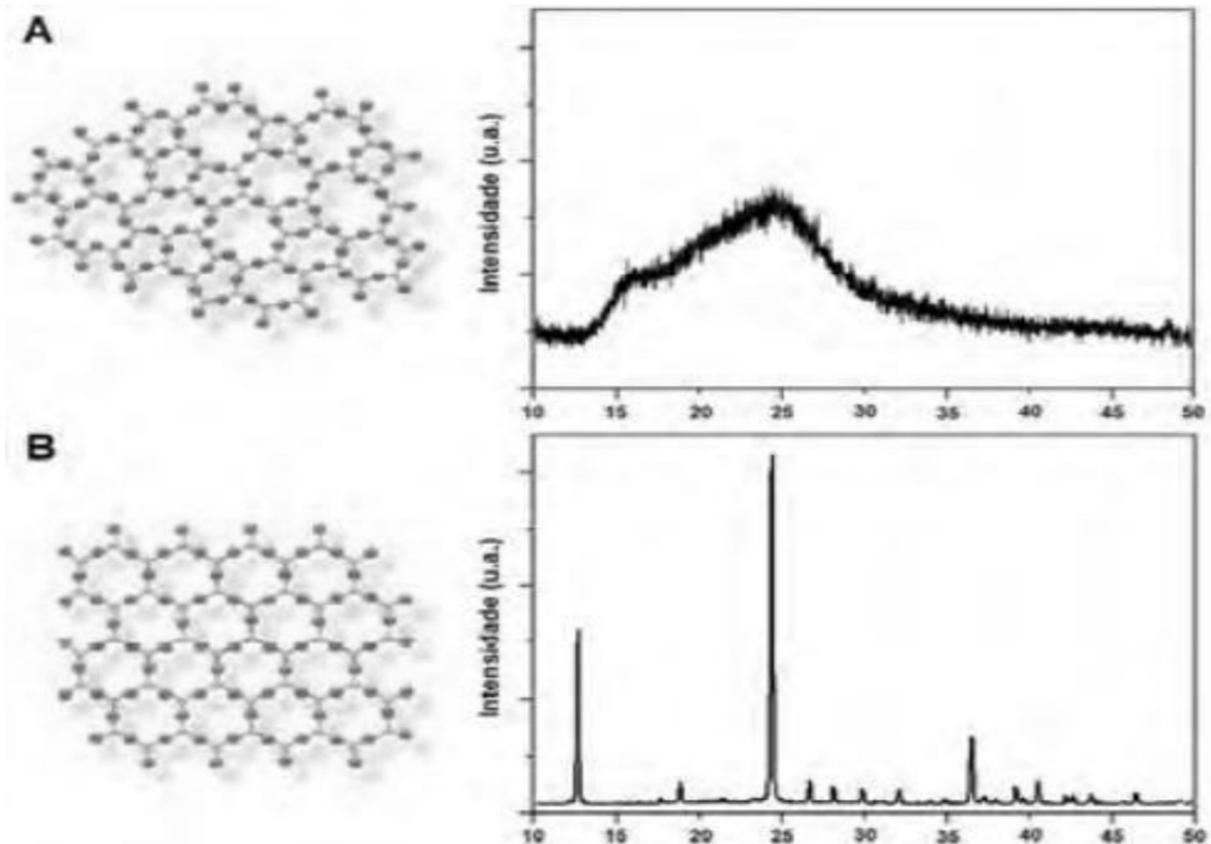


Figura 13 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para (A) um vidro de mesma composição do (B) cristal do tipo A_2O_3 .
 Fonte: MANZANI (2011, p. 81).

2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta até o visível é utilizada para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes. A região ultravioleta do espectro é de 200 a 400nm; a do visível é de 400 e 800nm. As energias correspondentes a essas regiões são em torno de 150 a 72k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36k.cal.mol⁻¹ para a região visível. Energias desta magnitude correspondem, geralmente, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas. A absorção nestas regiões do espectro depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes, de modo que o pico de absorção

pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada (PEREIRA, 2012).

A lei de Beer-Lambert (EQUAÇÃO 4), fornece a relação entre a intensidade da radiação que incide na amostra (I_0), e a intensidade da luz que sai depois da interação com a amostra (I) (PEREIRA, 2012):

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon cl \quad (4)$$

em que A é a absorvância, ϵ é a absorvidade molecular ou coeficiente de extinção, c é a concentração do material absorvedor (igual a 1 para materiais vítreos) e l é a espessura da amostra através da qual a luz passa.

Em materiais vítreos, a espectroscopia pode ser utilizada para a determinação da janela de transmissão ou transparência das amostras através dos valores de absorvância. A transparência dos materiais vítreos é limitada pelas absorções eletrônicas dos átomos de sua composição, essas absorções ocorrem nesta região do espectro eletromagnético. A janela de transmissão ou transparência pode então apresentar bandas de absorção referentes a impurezas ou íons absorvedores presentes na composição do material. Assim, a janela de transparência de um vidro é definida por duas fronteiras: a fronteira bandgap, ou comprimento de onda de corte que é referente às absorções da luz devido a transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do material; e a fronteira multifônon, de grandes comprimentos de onda, referentes às vibrações das ligações químicas e seus harmônicos. Estes dois tipos de absorções são intrínsecas ao material, e dependem diretamente da composição (PEREIRA, 2012).

2.5 Fotoluminescência

A fotoluminescência pode ser definida como a emissão de luz por um material, decorrido da excitação desse material também por uma fonte de luz. Portanto, a fotoluminescência é a emissão de luz induzida por fótons. As análises de fotoluminescência se baseiam nas características da luz emitida por um material quando este é excitado por um determinado comprimento de onda (BRAZ, 2014).

O material fotoluminescente absorve fótons de uma fonte de excitação e, com isso, promove transições eletrônicas para estados de maior energia. Para que ocorra absorção, é preciso que esses fótons tenham energias específicas. Apenas são absorvidos fótons cuja energia é igual ou próxima à diferença de energia entre o nível populado e outro nível de maior energia do material absorvedor. Após excitados, os elétrons tendem a voltar ao seu estado eletrônico de menor energia denominado de estado fundamental. Para que isto ocorra, é necessário que a energia adquirida com a absorção do fóton seja perdida, sendo o fenômeno chamado de relaxação eletrônica (BRAZ, 2014).

A relaxação pode geralmente ocorrer de duas maneiras distintas: se o intervalo entre os dois níveis de energia responsáveis da relaxação for pequeno em relação à energia de fônons da matriz luminescente (energia de vibração da rede), o processo de relaxação eletrônica para o níveis de menor energia ocorrerá predominantemente de maneira não radiativa. Nesse processo de relaxação, a energia perdida na relaxação é absorvida pela matriz para promover vibração da rede e aquecimento do material. Nesse caso, não há emissão de fótons. Se a diferença de energia entre os dois níveis for bem maior que a energia de fônons da rede (maior que 3 a 4 vezes o valor de máximo de energia de fônons da rede), a relaxação eletrônica ocorrerá predominantemente de maneira radiativa com perda de energia na forma de emissão de um fóton com energia igual ao ΔE entre os dois níveis de energia. Esse processo é denominado de emissão radiativa e é conhecido como fenômeno de fotoluminescência (BRAZ, 2014).

Medidas de fotoluminescência são realizadas utilizando-se o espectrofluorímetro. O espectrofluorímetro é geralmente constituído de uma fonte de excitação policromática, sendo geralmente uma lâmpada de Xe contínua ou pulsada, um monocromador de excitação para sintonizar o comprimento de onda de excitação, um módulo de porta-amostra para posicionar a amostra em relação à fonte de excitação, um monocromador de emissão para separar os comprimentos de onda emitidos pela amostra e um detector para medir a intensidade de emissão em cada comprimento de onda separado pelo monocromador de emissão (BRAZ, 2014).

É possível extrair diversas informações de medidas de fotoluminescência de materiais utilizando um espectrofluorímetro. A configuração do equipamento permite

tanto fixar o monocromador de excitação como o monocromador de emissão, sendo as informações extraídas de tais medidas complementares. As medidas denominadas espectro de emissão são realizadas com a amostra excitada em um comprimento de onda fixo λ_1 (fixando o monocromador de excitação), de modo a obter um espectro de emissão da amostra, varrendo uma faixa espectral com o monocromador de emissão. O objetivo é verificar em quais comprimentos de onda a amostra emite luz e qual é a intensidade desta emissão, quando esta é excitada no comprimento de onda específico λ_1 . Entretanto, esse tipo de medida necessita do conhecimento prévio dos comprimentos de onda de absorção da amostra que permitam a excitação de níveis eletrônicos para escolha do comprimento de onda de excitação. Para tanto, podem ser obtidos espectros denominados de espectros de excitação. Nessa medida, o método experimental é inverso ao do espectro de emissão. O monocromador de emissão é fixado em comprimento de onda λ_2 em que a amostra emite e o monocromador de excitação varre uma determinada faixa espectral para determinação dos comprimentos de onda de excitação em que a emissão em λ_2 é mais intensa. Esses espectros são similares aos espectros de absorção, já que eles permitem a visualização dos diferentes níveis de energia do material, molécula ou íon luminescente. Entretanto, eles diferem pelo fato de não investigar diretamente a absorção de cada nível energético, mas determinar quais níveis de energia, quando excitados, permitem a maior intensidade de emissão no comprimento de onda λ_2 escolhido (BRAZ, 2014).

Diversos espectrofluorímetros permitem a determinação dos tempos de vida do nível emissor. Esse tempo de vida se refere ao tempo médio necessário para que os elétrons excitados em um determinado nível de energia relaxem de maneira radiativa para outro nível energético inferior. Os tempos de vida de decaimento radiativo podem variar de minutos ou em alguns casos horas (fosforescência), para nanossegundos (fluorescência). De maneira geral, quando um nível de energia excitado relaxa radiativamente para outro nível de menor energia, a intensidade de emissão, após a excitação ser cessada, diminui até não haver mais emissão. Se todos os centros emissores (íons luminescentes) estiverem no mesmo ambiente químico (um único sítio), a variação de intensidade de emissão em função do tempo segue uma relação exponencial do tipo:

$$I = I_0 e^{-\frac{1}{\tau}t} \quad (5)$$

sendo I a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo t_0 , τ o tempo de vida médio que representa o tempo necessário para que a população de um estado excitado decaia de $1/e$ da população original. Nesse sentido, aplicando a função logarítmica à equação acima, temos que:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau}t \quad (6)$$

Com isso, a representação gráfica do $\ln I$ em função do tempo deve apresentar um comportamento linear com inclinação da reta sendo igual a $-1/\tau$ (BRAZ, 2014).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Síntese e caracterização de amostras vítreas no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, dopadas ou codopadas com íons terras raras luminescentes, visando aplicações ópticas. Estudo do domínio vítreo e do mecanismo de cristalização do sistema, obtenção de vitrocerâmicas através da cristalização controlado dos vidros e caracterização das propriedades térmicas, ópticas, estruturais e luminescentes dos vidros e vitrocerâmicas obtidos.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar amostras vítreas por fusão e choque térmico do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$;
- Realizar a dopagem das amostras obtidas com Eu^{3+} e codopagem com Er^{3+} e Yb^{3+} ;
- Determinar as temperaturas características e o parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização, através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras vítreas;
- Determinar as propriedades de absorção óptica das amostras na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, por espectroscopia UV-VIS-NIR, para determinação da energia de bandgap em função do teor de Nb_2O_5 , assim como determinar as bandas de absorção devidas às transições intraconfiguracionais f-f dos íons terras raras;
- Estudar a cristalização por DSC e difração de raios X das amostras contendo altas concentrações de Nb_2O_5 , para determinar as fases cristalinas preferenciais precipitadas por tratamento térmico do vidro, assim como o mecanismo predominante de cristalização dessas fases;
- Obter vitrocerâmicas através da cristalização controlada das amostras vítreas;

- Estudar a luminescência do Eu^{3+} na região do visível, assim como tempos de vida do estado excitado, para determinar a simetria dos sítios preferenciais de íons lantanídeos em função da composição do vidro;
- Estudar a luminescência do Er^{3+} em vidros e vitrocerâmicas codopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para caracterizar a luminescência no infravermelho em $1,5\mu\text{m}$ por excitação em 980nm .

4 JUSTIFICATIVA

Esse trabalho pretende investigar uma nova composição binária ($\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}$) para obtenção de vidros estáveis e de boa qualidade óptica. Dessa forma, espera-se obter vidros com facilidade de síntese, capacidade de dissolução de íons terras raras, alta estabilidade térmica frente a cristalização, menor energia de fônons e maior transparência na região do visível e infravermelho, resultando em matrizes mais eficientes para luminescência de terras raras.

Além disso, a possibilidade de preparar vitrocerâmicas transparentes contendo nanocristais de óxido de nióbio, pode ainda aumentar a eficiência quântica de emissão caso os íons terras raras migrem preferencialmente para a fase cristalina durante a cristalização controlada.

O novo sistema investigado permitirá a obtenção de resultados científicos inovadores, uma vez que a caracterização das propriedades físicas dos materiais pode levar a novas aplicações em diversas áreas da óptica, como por exemplo amplificadores ópticos.

5 METODOLOGIA

5.1 Materiais

Na Tabela 1 estão descritos todos os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 1 - Componentes utilizados com seus respectivos nomes e porcentagem de pureza.

Componente	Nome	Pureza
KH₂PO₄	Dihidrogeniofosfato de potássio	99%
Nb₂O₅	Óxido de Nióbio	99%
Eu₂O₃	Óxido de Európio	99,9%
Er₂O₃	Óxido de Érbio	99,9%
Yb₂O₃	Óxido de Ítérbio	99,9%

Fonte: Do autor.

5.2 Método de preparo das amostras no sistema KPO₃-Nb₂O₅ dopadas com Eu³⁺

Neste trabalho, todas as amostras foram produzidas através do método de fusão e resfriamento rápido, conhecido na literatura como “melt-quenching” (ZERLIM, 2008).

De acordo com a massa de cada amostra vítrea a ser obtida, as proporções de cada um dos reagentes foi determinada através de cálculos estequiométricos. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica e em seguida a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata.

Os reagentes homogeneizados foram colocados em um cadinho de platina, capaz de suportar longos períodos de fusão sem que suas paredes sejam atacadas quimicamente pelo fundido. Em seguida, o cadinho foi levado ao forno de resistência elétrica para fusão.

Ao término do processo de fusão, o líquido produzido foi vertido em um molde, esse que pode ser previamente aquecido ou não. Geralmente, os moldes são pré-aquecidos quando há necessidade da realização de recozimento ou tratamento térmico da amostra. No caso do recozimento, o molde é previamente aquecido a uma

temperatura abaixo à da T_g e após a amostra ser vertida no mesmo, ele é levado novamente ao forno durante um determinado tempo. O recozimento é um processo de relaxação das tensões internas que ocorrem durante o resfriamento do vidro. As etapas do processo de fabricação de um vidro apresentam-se esquematizadas na Figura 14.

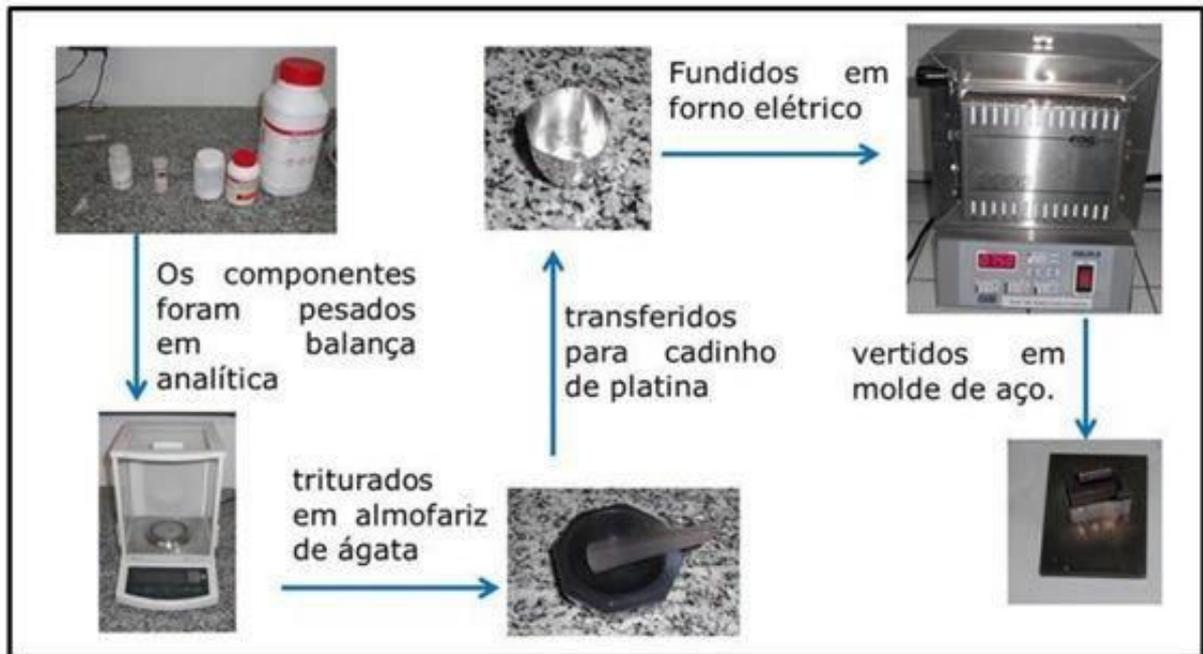


Figura 14 - Etapas do processo de fabricação de um vidro.

Fonte: BRAZ (2014, p. 48).

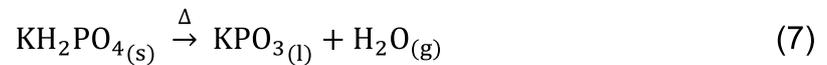
Neste trabalho, foram preparadas amostras vítreas no sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, dopadas com Eu^{3+} , a fim de determinar para quais porcentagens molares de Nb_2O_5 foi possível a obtenção de amostras vítreas e, conseqüentemente, determinar o domínio vítreo. Foram testadas composições do domínio vítreo variando a concentração molar de Nb_2O_5 de 20, 30, 40, 45 e 50%, e, inicialmente, não foi realizado nenhum recozimento após obtenção dos vidros, visto que a temperatura de transição vítrea ainda não havia sido determinada. Além dessas amostras, foi também preparada ao final do trabalho uma amostra com 50% molar de Nb_2O_5 codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} , essa que, foi utilizada apenas para avaliação da intensidade de emissão de comprimentos de onda de interesse tecnológico. As composições bem como as condições de obtenção dos vidros estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de preparo das amostras vítreas do sistema KPO₃-Nb₂O₅.

	Composição (%molar)	Temperatura e tempo de fusão
Amostra 1	79,75KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	1000°C, 30min
Amostra 2	69,75KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	1100°C, 30min
Amostra 3	59,75KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	1150°C, 30min
Amostra 4	54,75KPO ₃ -45Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	1150°C, 30min
Amostra 5	49,75KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	1200°C, 30min
Amostra 6	49,4KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅ -0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃	1250°C, 30min

Fonte: Do autor.

O KPO₃ utilizado nas amostras foi obtido a partir da decomposição do KH₂PO₄ comercial (Synth, 99%), que em altas temperaturas se decompõe em KPO₃ e H₂O. A reação química está representada pela equação 7 abaixo:



Para a fusão dos reagentes, foram utilizados dois fornos de resistência elétrica distintos, um deles, EDG 3000, foi utilizado para a fusão das amostras 1, 2, 3 e 4. Já as amostras 5 e 6 foram fundidas em um forno EDG 1800, de maior potência, para que assim fosse possível atingir altas temperaturas que estão acima do limite do outro equipamento.

As amostras obtidas sem recozimento se apresentaram quebrações devido às altas tensões internas. Foram então retirados pedaços dessas amostras, os quais foram submetidos a análise DSC. A partir dos resultados obtidos para cada composição, foram determinados os parâmetros de recozimento. Como o recozimento é realizado em temperaturas ligeiramente menores que a T_g e esse sistema apresenta temperaturas características relativamente altas, o molde de aço inox utilizado no recozimento não as suportaria. Por isso, estabeleceu-se 500°C como temperatura limite para o recozimento. Dessa forma, as soluções fundidas foram vertidas em moldes pré-aquecidos e levadas novamente ao forno para o recozimento. As condições de preparo estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de preparo do recozimento das amostras vítreas do sistema KPO₃-Nb₂O₅.

	Composição (%molar)	Temperatura e tempo de recozimento
Amostra 1	79,75KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	500°C, 8h
Amostra 2	69,75KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	500°C, 8h
Amostra 3	59,75KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	500°C, 8h
Amostra 4	54,75KPO ₃ -45Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	500°C, 8h
Amostra 5	49,75KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	500°C, 8h
Amostra 6	49,4KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅ -0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃	500°C, 8h

Fonte: Do autor.

O recozimento foi realizado com o objetivo de eliminar eventuais tensões residuais do vidro. Com a realização desse tratamento térmico a probabilidade de que o vidro se quebre durante o polimento, por exemplo, é extremamente reduzida. Desse modo, as amostras vítreas podem ser posteriormente submetidas à técnicas de caracterização, que exigem uma superfície plana e polida, como a espectroscopia de absorção na região do UV-VIS-NIR.

Após o recozimento, as amostras foram polidas em uma politriz Fortel modelo PLF, utilizando álcool como solvente e lixas de número de grão 600, 800, 1200, 2400. A lixa é um papel com material de superfície abrasiva, sua granulação varia de 16 a 3000, que se refere ao número de grãos de areia por centímetro quadrado. Quanto maior a granulação, mais fina ela é. As amostras polidas dopadas com Eu^{3+} podem ser observadas na Figura 15 e a amostra polida codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} na Figura 16.

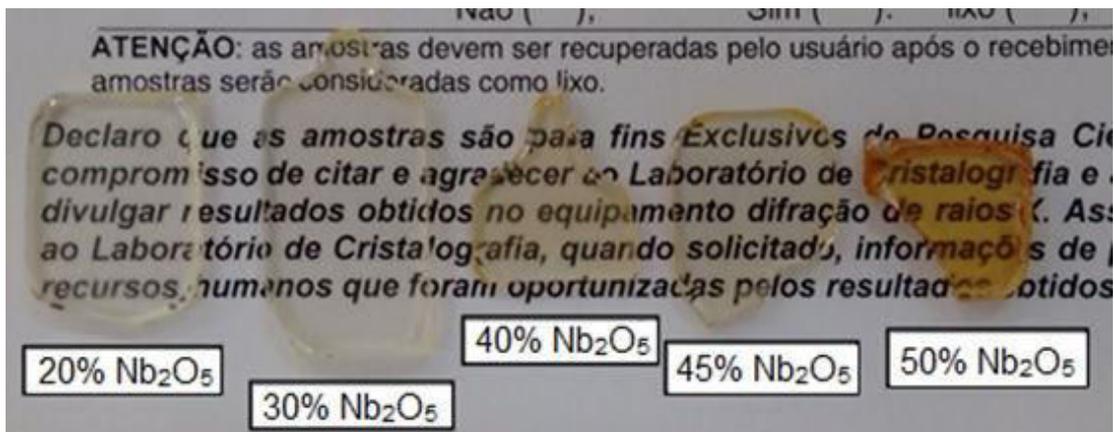


Figura 15 - Amostras vítreas do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, dopadas com Eu^{3+} , polidas após o recozimento, com uma porcentagem molar de Nb_2O_5 variando de 20, 30, 40, 45 e 50%.

Fonte: Do autor.

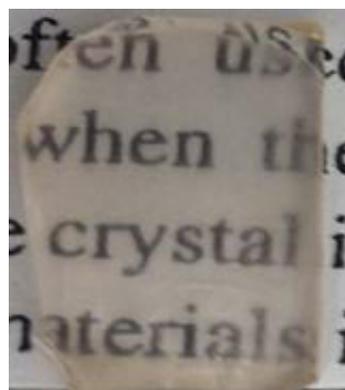


Figura 16 - Amostra vítrea do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} , polida após o recozimento, com uma porcentagem molar de Nb_2O_5 de 50%.

Fonte: Do autor.

5.3 Equipamentos e condições utilizados nas técnicas de caracterização

5.3.1 DSC e TG

As medidas de análise térmica por DSC e TG nos vidros preparados foram realizadas no Laboratório de Materiais da UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas. Foi utilizado um equipamento da marca NETZSCH, modelo 449 F3 Jupiter. As medidas foram realizadas nas amostras na forma vítrea ou na forma de pó, em cadinhos de platina, entre 30°C e 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min.

5.3.2 Difração de raio X

A difração de raios X das diversas amostras foram realizadas em um difratômetro modelo Rigaku Ultima IV, no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG, Campus Alfenas. As medidas foram realizadas nas amostras em forma de pó, utilizando um comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$), medida de scanning contínuo, fenda de 10mm, com passo de $0,02^\circ$ em 2Θ . Para as medidas foi usada uma voltagem de 40kV e corrente de 30mA. Os difratogramas obtidos foram analisados por comparação com difratogramas de materiais cristalinos armazenados em um banco de dados, através do software Search-Match.

5.3.3 Espectroscopia de absorção na região UV-VIS-NIR

As medidas de absorbância na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram realizadas no laboratório de Materiais da UNIFAL-MG, campus Poços

de Caldas. Foi utilizado um equipamento da marca Cary, modelo 60 com resolução de 0,15nm na região de 190 a 1100nm.

A realização da espectroscopia de absorção óptica fornece o valor da absorbância para cada comprimento de onda incidido na amostra. Entretanto, essa absorbância é normalmente expressa em função da absorvidade molecular devido ao fato de ela levar em consideração a espessura, o que permite a normalização dos resultados para todas as amostras. A espessura das amostras vítreas foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital e os valores obtidos se encontram reportados na Tabela 4.

Tabela 4 - Espessura das amostras do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$ dopadas com Eu^{3+} .

	Composição (%molar)	Espessura das amostras (mm)
Amostra 1	79,75 KPO_3 -20 Nb_2O_5 -0,25 Eu_2O_3	3,51
Amostra 2	69,75 KPO_3 -30 Nb_2O_5 -0,25 Eu_2O_3	3,19
Amostra 3	59,75 KPO_3 -40 Nb_2O_5 -0,25 Eu_2O_3	2,73
Amostra 4	54,75 KPO_3 -45 Nb_2O_5 -0,25 Eu_2O_3	2,40
Amostra 5	49,75 KPO_3 -50 Nb_2O_5 -0,25 Eu_2O_3	4,10

Fonte: Do autor.

5.3.4 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no LEMAF: Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais - LEMAF na Universidade de São Paulo - USP, campus São Carlos –SP, utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog TM Horiba Scientific - TCSPC sob coordenação da Profa. Dra. Andrea S. S. C. A. Bernardez, nas condições listadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência.

Espectros de Emissão						
	$\lambda_{excitação}$ (nm)	$\lambda_{emissão}$ (nm)	Fenda (nm)	Passo (nm)	Tempo (s)	Ângulo
Er^{3+}/Yb^{3+}	980	1400-1700	2	1	0,3	45°
Eu^{3+}	390	500-750	2	1	0,3	45°
Eu^{3+}	463	500-750	2	1	0,3	45°
Espectros de Excitação						
Eu^{3+}	350-600	610	2	1	0,3	45°
Tempo de vida						
Eu^{3+}		610	1		0,05	

Fonte: Do autor.

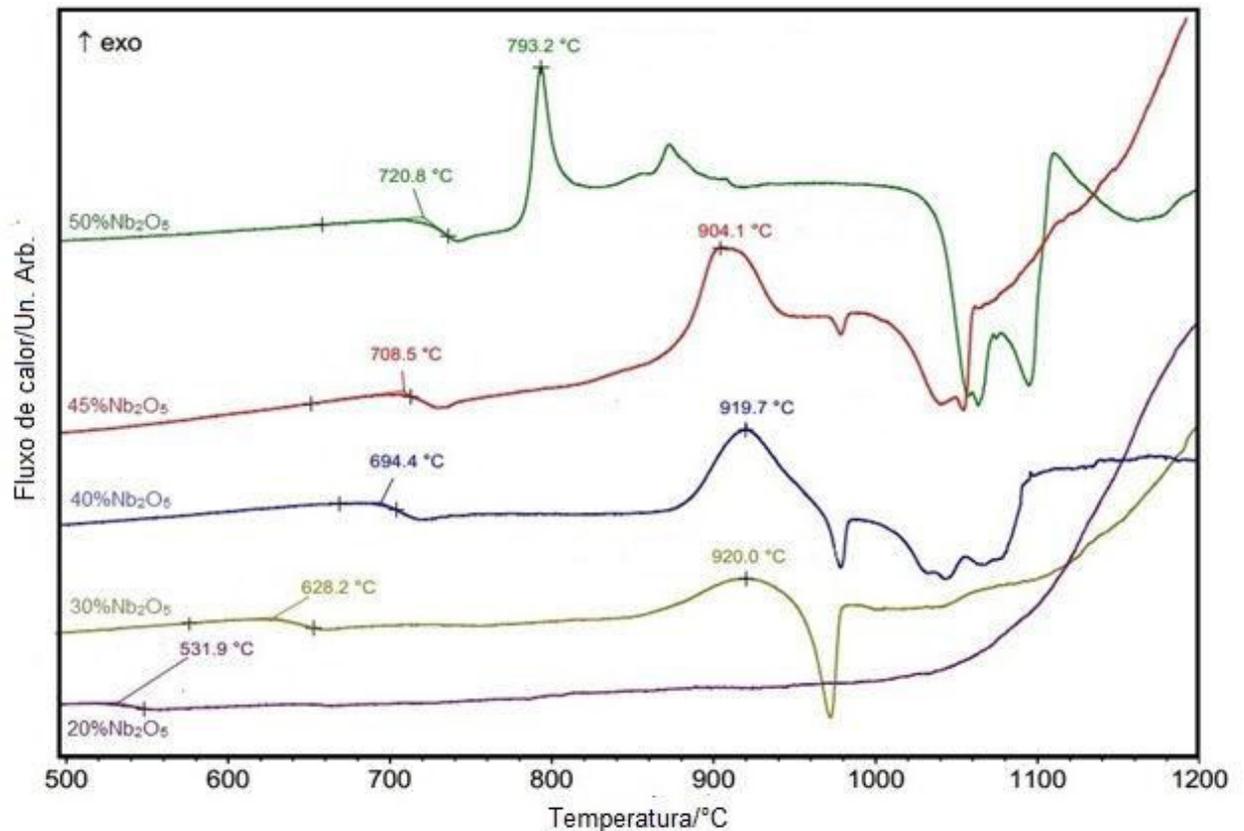


Figura 18 - Curvas DSC das amostras do sistema KPO₃-Nb₂O₅, dopadas com Eu³⁺, contendo 20, 30, 40, 45 e 50% molar de Nb₂O₅ em sua composição.

Fonte: Do autor.

Através das curvas DSC, foi possível determinar as temperaturas características para cada composição analisada e também o parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização. Esse parâmetro trata da diferença de temperatura entre o início da primeira cristalização e a temperatura de transição vítrea, quanto maior é essa diferença, melhor o controle dos mecanismo de nucleação e cristalização visando a obtenção de uma vitrocerâmica. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Temperaturas características e parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização das amostras vítreas obtidas no sistema KPO₃-Nb₂O₅, dopadas com Eu³⁺.

% de Nb ₂ O ₅	T _g	T _{x1}	T _{c1}	T _{x2}	T _{c2}	T _f	T _{x1} - T _g
20%	531	-	-	-	-	-	-
30%	628	856	920	-	-	972	233
40%	694	867	919	-	-	1043	174
45%	708	870	904	-	-	1054	162
50%	720	784	793	832	872	1063	64

Fonte: Do autor.

De acordo com a Tabela 6, a composição com 30% molar de Nb_2O_5 foi a que apresentou o maior parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização e conforme aumentou-se a porcentagem molar de Nb_2O_5 na composição, notou-se que essa estabilidade térmica diminuiu, apresentando valores menores para os sistemas mais ricos em Nb_2O_5 . Além disso, a amostra com 50% molar de Nb_2O_5 apresentou exclusivamente um evento exotérmico com temperatura de início de cristalização de 784°C , fato esse que aliado a sua alta temperatura de T_g (720°C), levaram essa amostra a apresentar o menor parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização em relação as outras amostras.

Outro observação importante é a de que a medida em que se aumenta a concentração de Nb_2O_5 na composição, ocorre um aumento na temperatura de transição vítrea das amostras. Essa relação é apresentada na Figura 19.

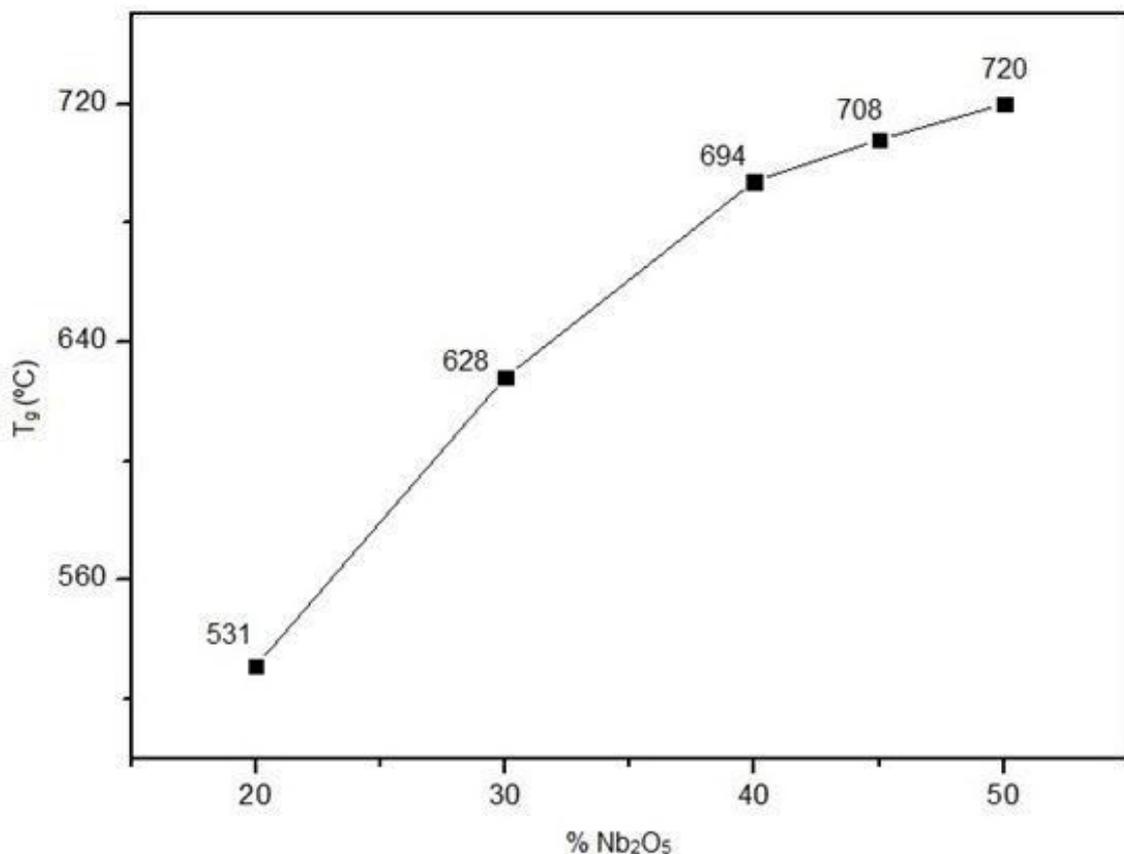


Figura 19 - Relação entre a concentração molar de Nb_2O_5 e a temperatura de transição vítrea das amostras vítreas obtidas no sistema KPO_3 - Nb_2O_5 , dopadas com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor.

Sugere-se que o aumento da T_g em função do aumento do teor de Nb_2O_5 das amostras, pode ser atribuído ao alto número de coordenação do nióbio, responsável

pelo aumento da conectividade da rede vítrea e consequente elevação da temperatura de transição vítrea e fusão das amostras.

6.2.2 Termogravimetria da amostra vítrea com 20% molar de Nb₂O₅

A amostra contendo 20% molar de Nb₂O₅ não apresentou eventos exotérmicos correspondentes à cristalização de uma determinada fase. Sua curva DSC se mostrou constante até uma temperatura por volta de 1000°C, a partir da qual iniciou um pico ascendente até 1200°C. A fim de entender esse fato, foi realizado uma comparação entre a curva termogravimétrica e a curva DSC dessa amostra. A Figura 20 apresenta essa relação.

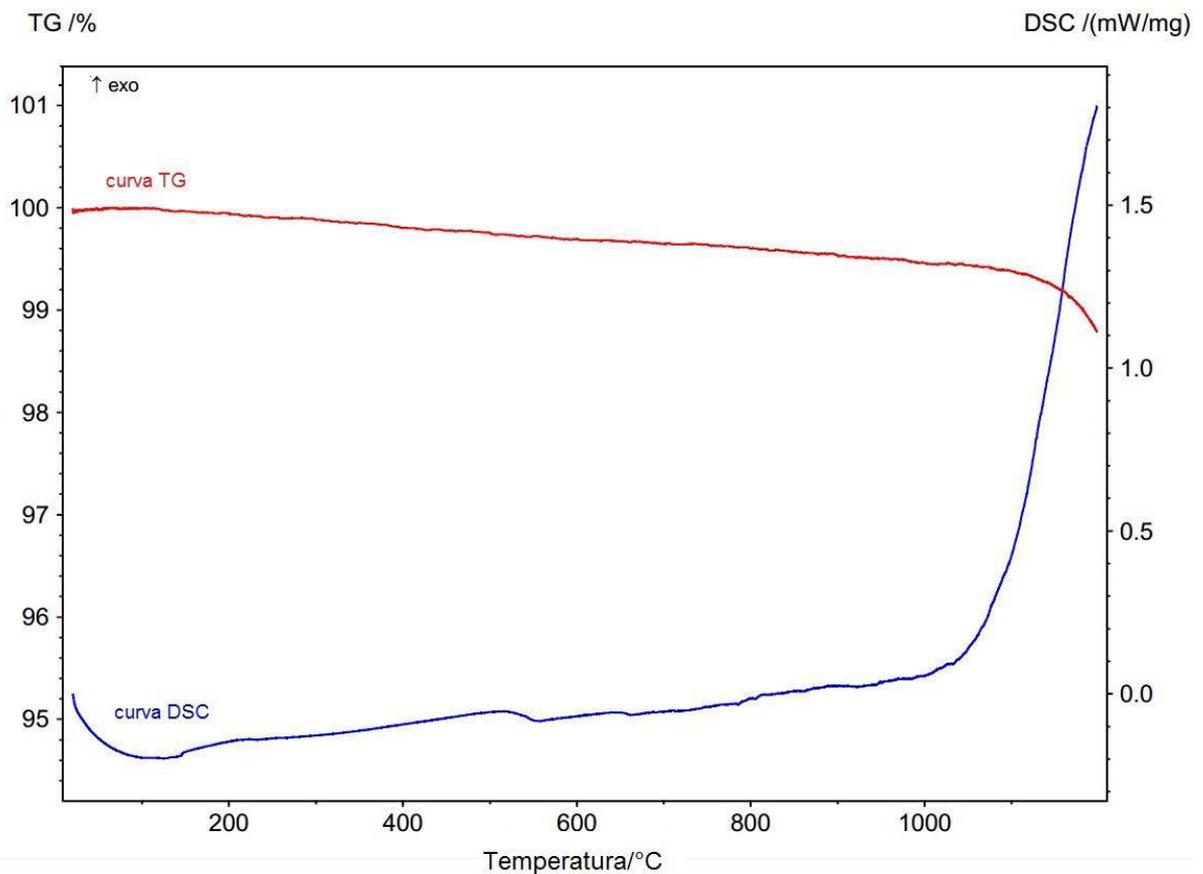


Figura 20 - Relação entre a curva termogravimétrica e a curva DSC da amostra com 20% molar de Nb₂O₅.

Fonte: Do autor.

Através da análise da relação entre as curvas é possível atribuir o pico ascendente da curva DSC à perda de massa apresentada pela curva TG. Todas as outras amostras estudadas apresentaram esse pico ascendente, porém, com início em torno de 1100°C, dessa forma, esse resultado obtido para a amostra com 20% molar de Nb₂O₅ pode ser extrapolado para todas as composições vítreas estudadas. O KPO₃ possui ponto de ebulição em torno de 400°C, entretanto, a perda de massa mais intensa da amostra ocorre a altas temperatura, acima de 1100°C, esse fato pode ser atribuído a entrada do óxido de nióbio na estrutura da rede vítrea, responsável pelo aumento da temperatura de ebulição das composições estudadas.

6.3 Estudos de cristalização

6.3.1 Obtenção das fases cristalinas

Com os resultados obtidos da análise térmica expostos na Tabela 6, notou-se uma diferença acentuada em relação a temperatura da primeira cristalização das amostras com 30, 40 e 45% molar de Nb₂O₅, em relação a amostra com 50%. Observou-se que na amostra com 50% molar de Nb₂O₅, a primeira cristalização tem temperatura de pico de 793°C, já nas amostras com 30, 40 e 45% esse valor é acima de 900°C.

Essa primeira cristalização da amostra com 50% molar de Nb₂O₅ já foi estudada por Justino (2014), que realizou um estudo de cristalização em uma amostra vítrea composta de 50%KPO₃–50%Nb₂O₅. Para o estudo, tratou termicamente duas amostras, uma a 800°C por 5 minutos e a outra a 900°C por 1 hora. A temperatura de 800°C foi escolhida pois corresponde a temperatura de pico da primeira cristalização; já a temperatura de 900°C foi escolhida pois representa a temperatura de pico da segunda cristalização. Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à técnica de difração de raios X para determinar as fases obtidas. Seus resultados mostraram que na amostra tratada termicamente a 800°C, foi obtida uma

vitrocerâmica contendo a fase cristalina óxido de nióbio hexagonal. Já na amostra tratada termicamente a 900°C, foi identificada apenas a fase cristalina fosfato de potássio-nióbio ($K_3Nb_6P_4O_{26}$).

Com o objetivo de identificar as fases formadas e relacionar com os resultados apresentados acima, três amostras dessa composição foram tratadas termicamente nas seguintes temperaturas: 780, 830 e 890°C, correspondente a temperatura de início da primeira cristalização (T_{x1}), temperatura de início da segunda cristalização (T_{x2}) e temperatura de pico da segunda cristalização (T_{c2}), respectivamente. As fases cristalinas presentes nas amostras com 40 e 45% molar de Nb_2O_5 , também foram estudadas. Primeiramente, uma amostra com 45% de Nb_2O_5 foi tratada termicamente a 890°C, temperatura próxima do pico de cristalização. Foi também tratada termicamente uma amostra com 40% de Nb_2O_5 a 850°C, temperatura bem próxima a temperatura de início da primeira cristalização. Todas as amostras tiveram um tempo de tratamento térmico de aproximadamente 12 horas. As amostras resultantes do tratamento térmico foram caracterizadas por difração de raios X.

6.3.2 Caracterização das fases cristalinas

6.3.2.1 *Amostra com 50% molar de Nb_2O_5*

Através do difratograma obtido da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , tratada termicamente a 780°C durante 12 horas, foi possível determinar uma relação entre ele e o difratograma da fase óxido de nióbio hexagonal. As Figuras 21 e 22 demonstram essa relação entre as fases.

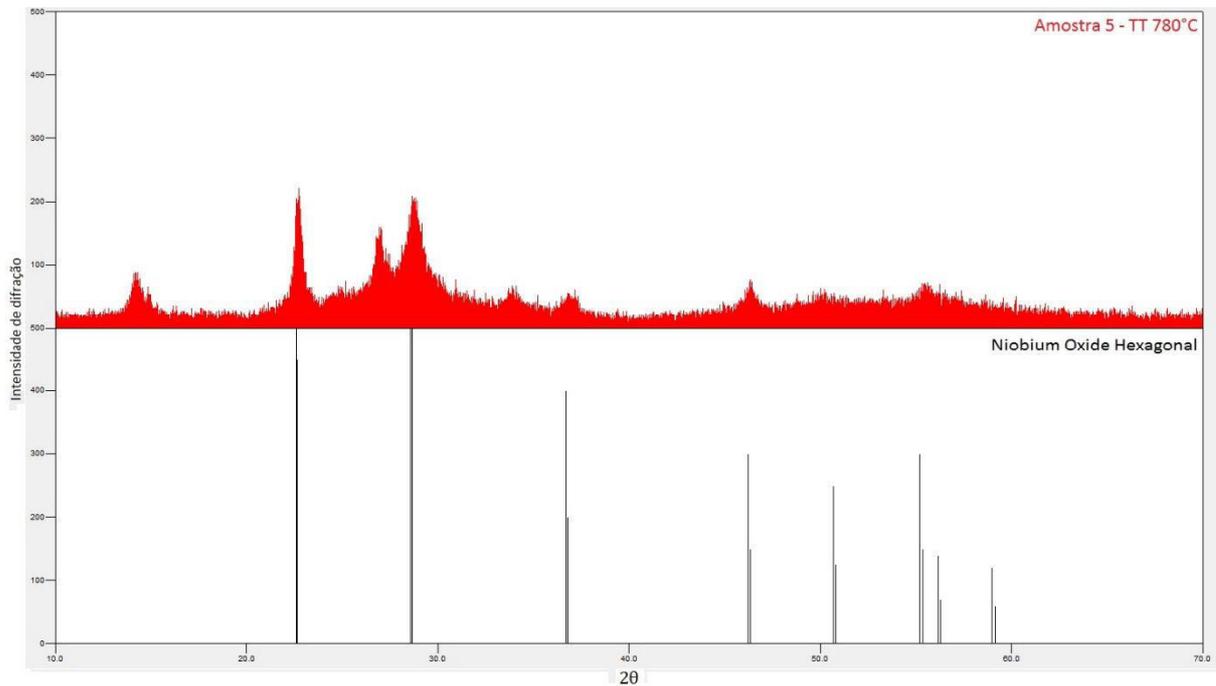


Figura 21 - Difratoograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 780°C durante 12 horas, comparado com o do óxido de nióbio hexagonal.

Fonte: Do autor.

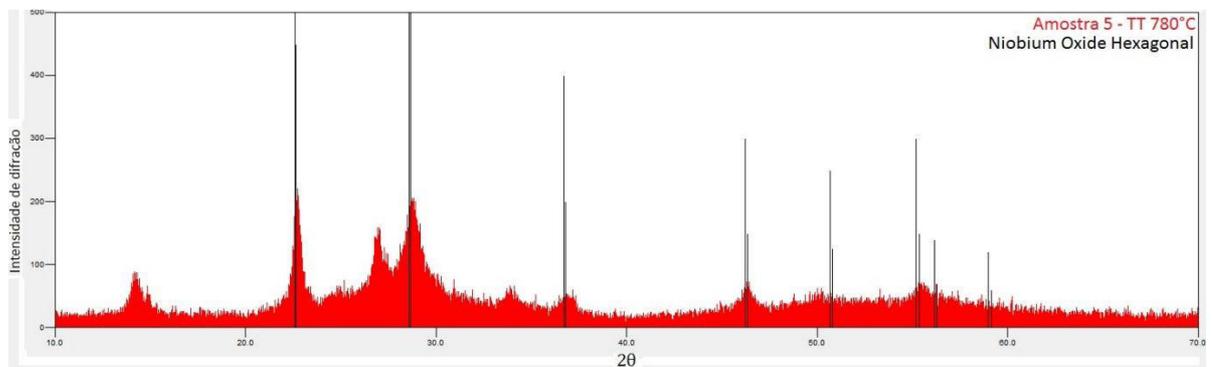


Figura 22 - Sobreposição do difratograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 780°C durante 12 horas, com o do óxido de nióbio hexagonal.

Fonte: Do autor.

Através da Figura 22, é possível notar que houve a cristalização de uma fase cristalina e que não houve a total cristalização da fase vítrea com esse tempo e temperatura de tratamento térmico. Desse modo, é possível entender de que se trata de uma vitrocerâmica contendo a fase cristalina óxido de nióbio hexagonal. O estabelecimento de uma relação entre a fase cristalina da amostra tratada termicamente e o óxido de nióbio é promissora, pois ela pode conferir ao vidro propriedades ópticas peculiares, sendo portanto uma fase de interesse tecnológico.

Sua cristalização controlada pode proporcionar a obtenção de vitrocerâmicas com propriedades ópticas superiores às das amostras vítreas originais.

Na amostra tratada termicamente a 830°C, também foi possível notar uma relação entre o difratograma da fase óxido de nióbio hexagonal com o da fase obtida. Através das Figuras 23 e 24, é possível notar que se trata da mesma vitrocerâmica obtida anteriormente contendo a fase cristalina óxido de nióbio hexagonal.

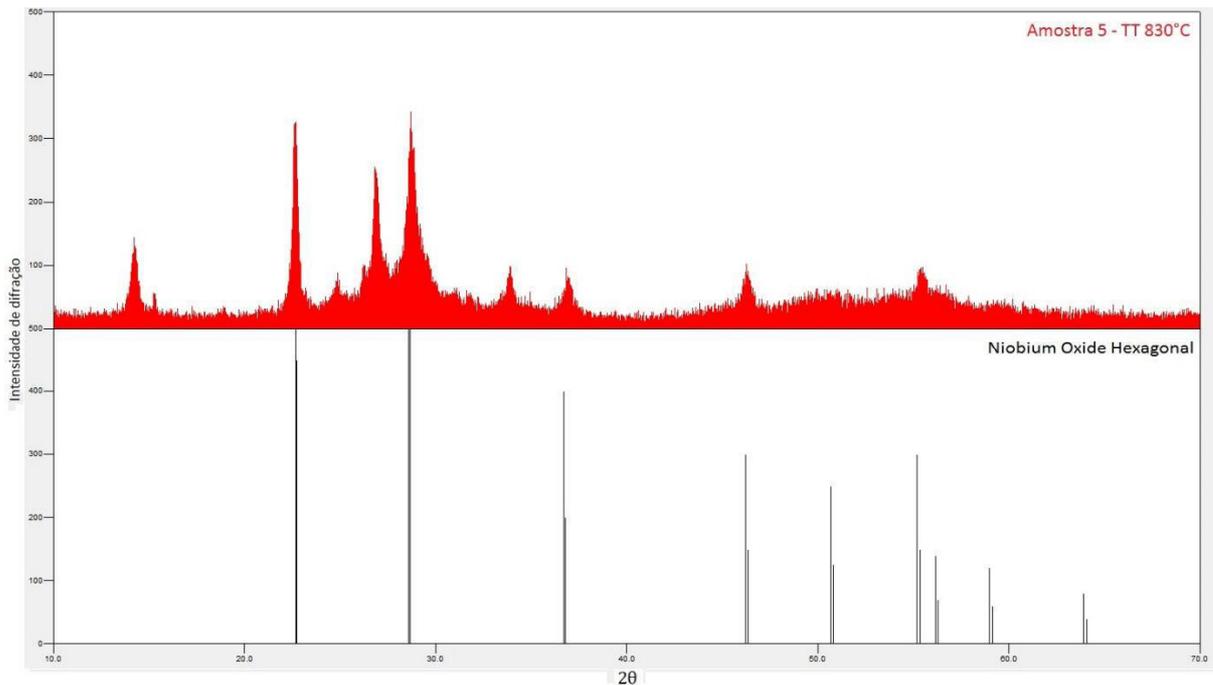


Figura 23 - Difratograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 830°C durante 12 horas, comparado com o difratograma do óxido de nióbio hexagonal.

Fonte: Do autor.

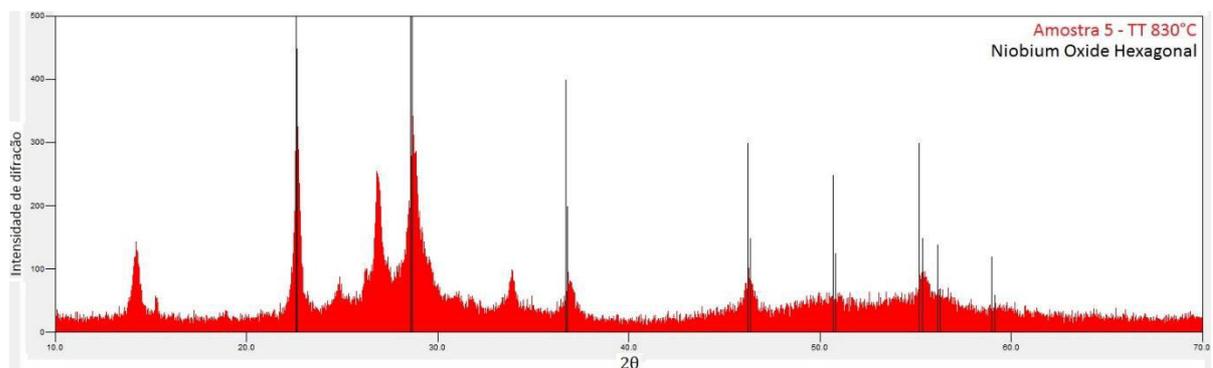


Figura 24 - Sobreposição do difratograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 830°C durante 12 horas, com o do óxido de nióbio hexagonal.

Fonte: Do autor.

A temperatura de 830°C corresponde de acordo com a Tabela 6, a temperatura de início da segunda cristalização (T_{x2}). Dessa forma, entende-se que as condições que a amostra foi submetida não foram suficientes para a cristalização dessa segunda fase, estando a primeira, óxido de nióbio hexagonal, ainda presente nessas condições.

Na amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , tratada termicamente a 890°C, a fase obtida foi relacionada com a fase fosfato de potássio-nióbio ($K_3Nb_6P_4O_{26}$). As Figuras 25 e 26 demonstram a relação entre seus difratogramas.

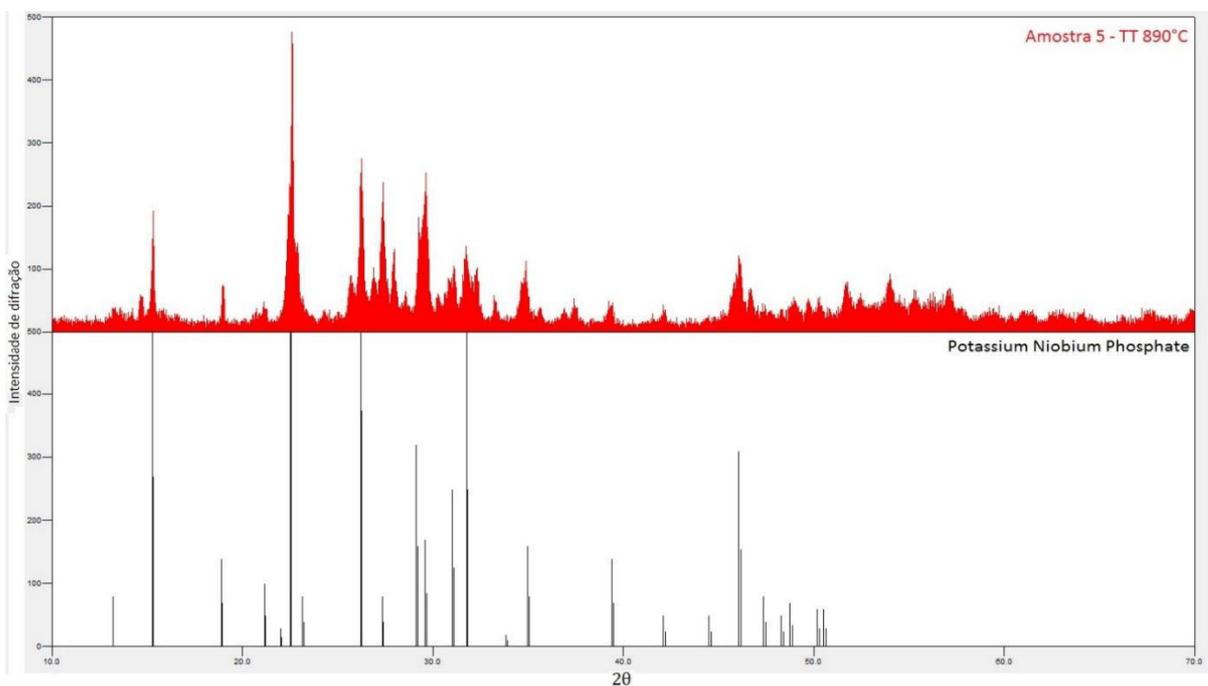


Figura 25 - Difratograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, comparado com o do fosfato de potássio-nióbio ($K_3Nb_6P_4O_{26}$).

Fonte: Do autor.

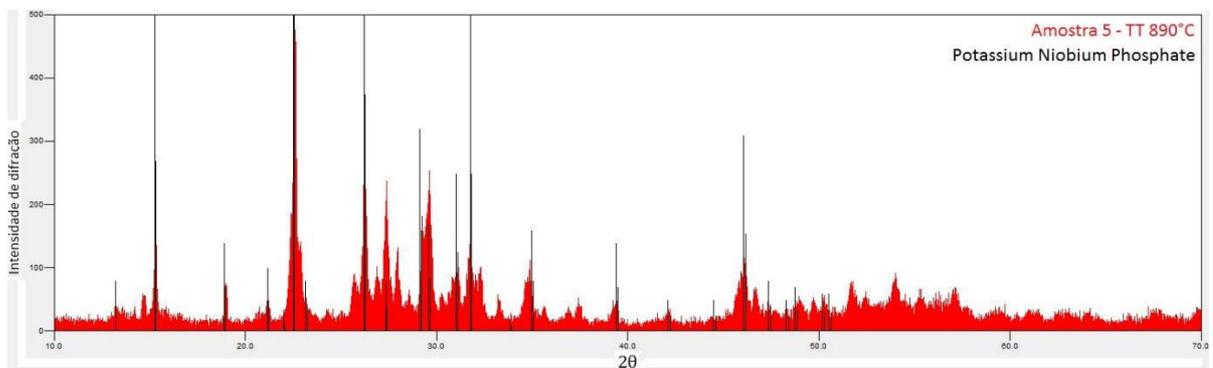


Figura 26 - Sobreposição do difratograma da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, com o do fosfato de potássio-nióbio ($K_3Nb_6P_4O_{26}$).

Fonte: Do autor.

Uma vitrocerâmica transparente contendo a fase cristalina óxido de nióbio hexagonal precipitada através da cristalização controlada do vidro, pode conferir ao material uma significativa melhora em algumas propriedades ópticas de interesse do presente trabalho. Já uma vitrocerâmica contendo a fase fosfato de potássio-nióbio ($K_3Nb_6P_4O_{26}$) quando comparada com uma contendo a fase óxido nióbio hexagonal, pode apresentar propriedades que não são de interesse deste trabalho, como por exemplo, um mecanismo de nucleação superficial ou uma maior energia de fônons influenciando os íons lantanídios devido ao alto número de componentes constituintes dessa fase. De qualquer modo, são necessários outras caracterizações e estudos que serão apresentados nas seções seguintes para avaliar as sugestões citadas.

6.3.2.2 Amostras com 40 e 45% molar de Nb_2O_5

A fim de identificar a cristalização presente nas curvas DSC das amostras com 40 e 45% molar de Nb_2O_5 , uma amostra com 40% foi tratada termicamente a $850^\circ C$ referente a sua temperatura de início de cristalização e uma amostra com 45% foi tratada termicamente a $890^\circ C$, entre a temperatura de início e pico de cristalização. Ambas as amostras tiveram os difratogramas de suas fases também relacionados com o de fosfato de potássio-nióbio ($K_3Nb_6P_4O_{26}$). As Figuras 27, 28, 29 e 30 demonstram essa relação.

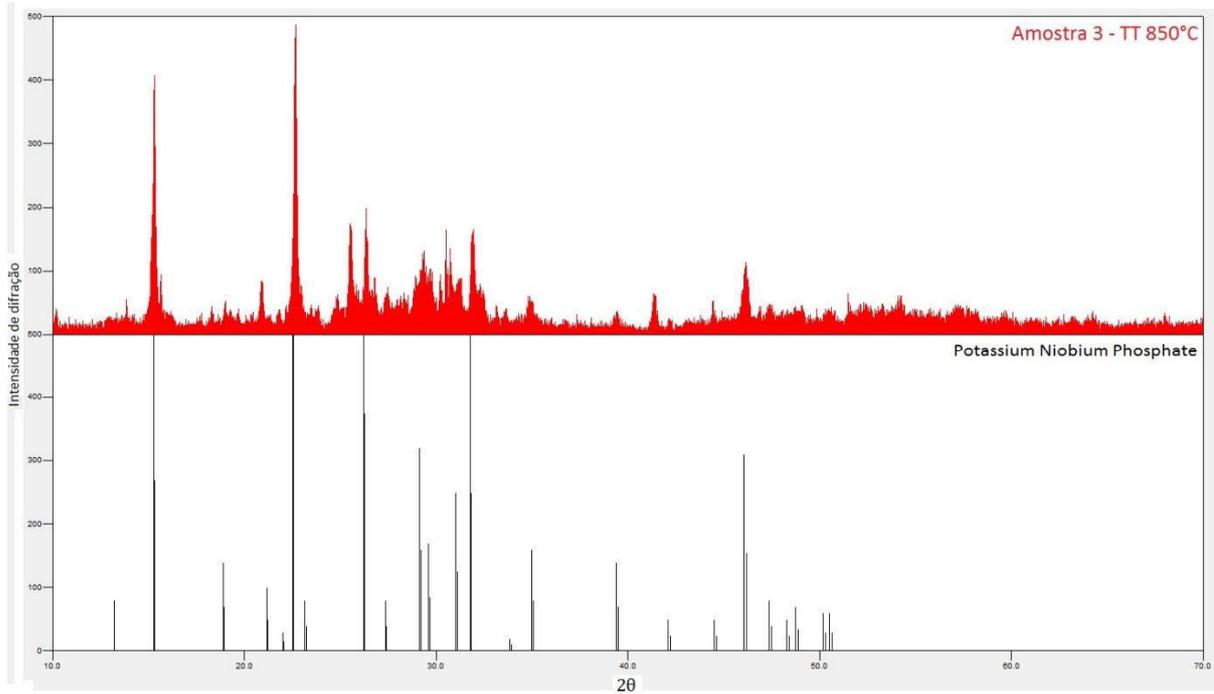


Figura 27 - Difratoograma da amostra com 40% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 850°C durante 12 horas, comparado com o do fosfato de potássio-nióbio ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$).

Fonte: Do autor.

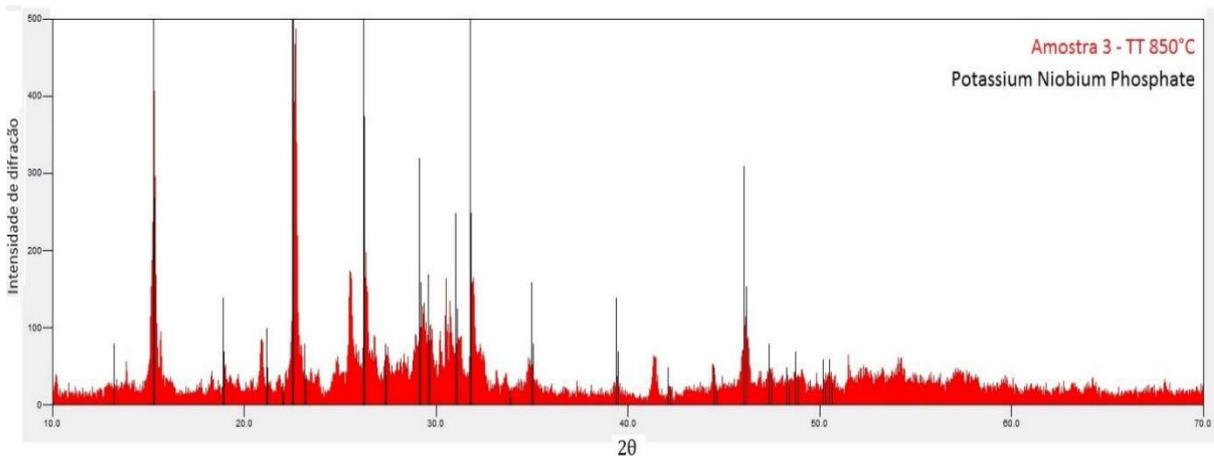


Figura 28 - Sobreposição do difratograma da amostra com 40% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 850°C durante 12 horas, com o do fosfato de potássio-nióbio ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$).

Fonte: Do autor.

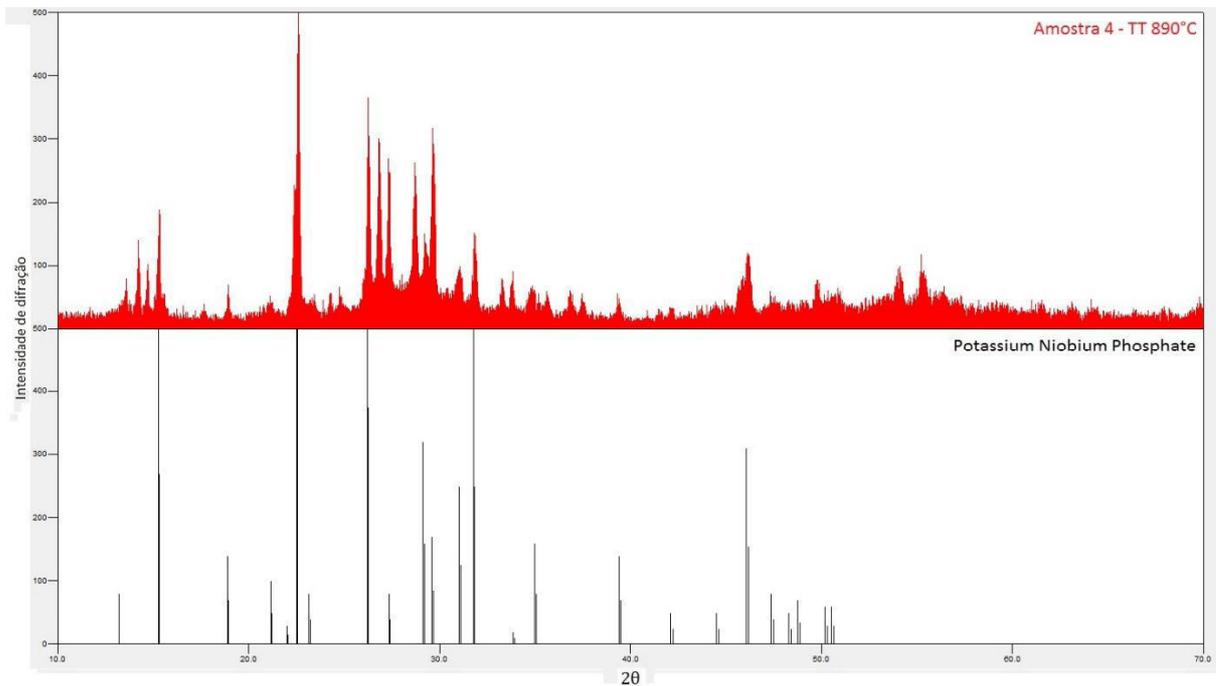


Figura 29 - Difratograma da amostra com 45% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, comparado com o difratograma do fosfato de potássio-nióbio ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$).

Fonte: Do autor.

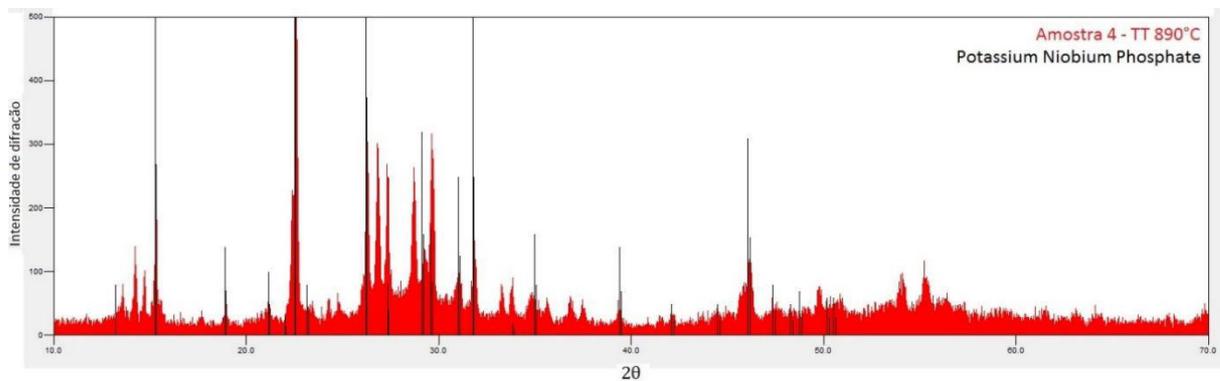


Figura 30 - Sobreposição do difratograma da amostra com 45% molar de Nb_2O_5 , após tratamento térmico em 890°C durante 12 horas, com o do fosfato de potássio-nióbio ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$).

Fonte: Do autor.

6.4 Espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR

Os resultados obtidos através da espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR estão apresentados na Figura 31.

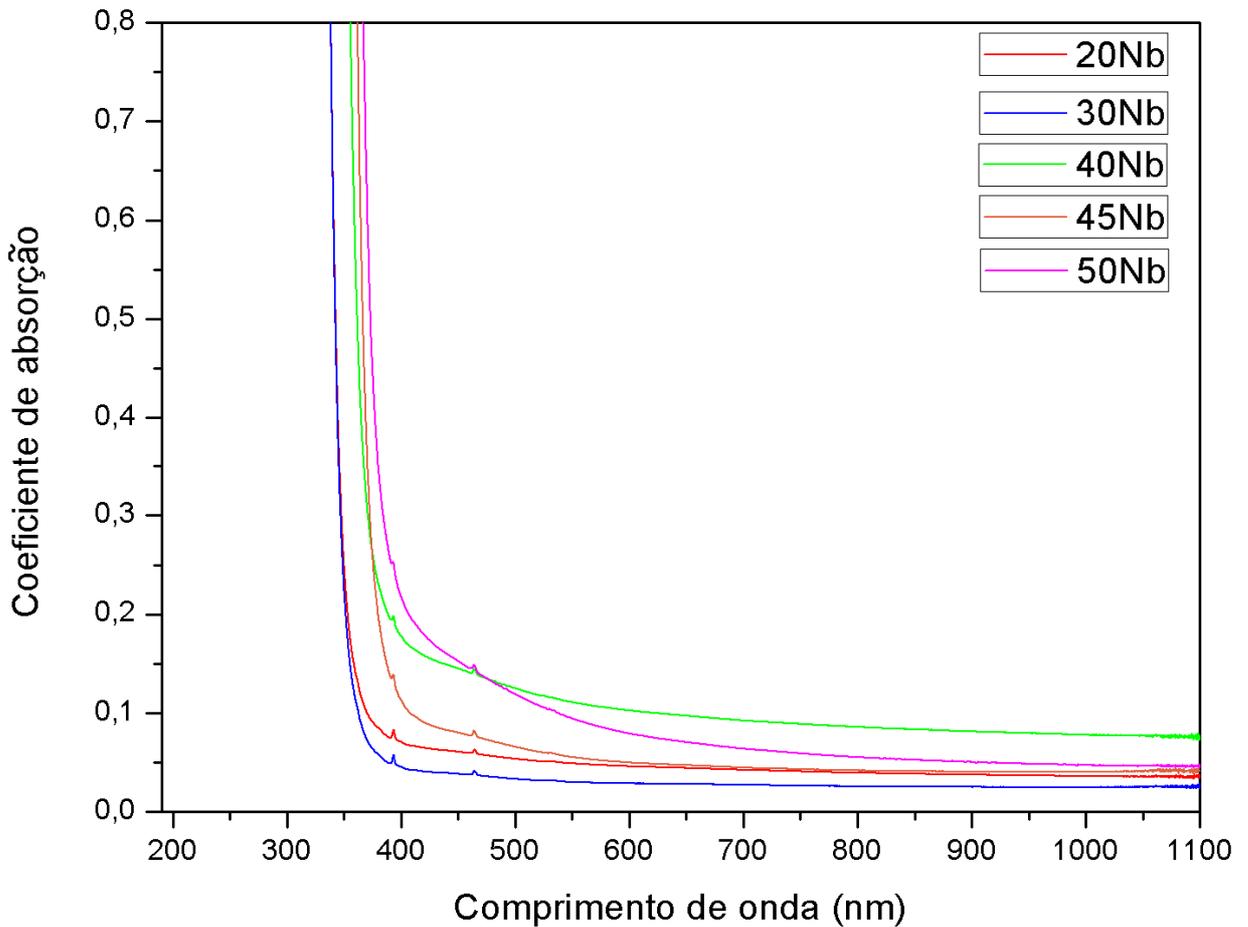


Figura 31 - Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras vítreas do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, dopadas com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor.

Para as amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, dopadas com Eu^{3+} , os espectros de absorção demonstram que todas elas apresentam alto coeficiente de absorção na faixa que vai de 190 até próximo de 400nm, correspondente a região do ultravioleta. Além disso, notou-se a presença de dois pequenos picos de absorção localizados em 393 e 464nm, esses que foram atribuídos a presença do Eu^{3+} .

Foi observado outro fator importante, à medida em que se aumenta a concentração de Nb_2O_5 na amostra, ocorre um deslocamento do início da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, ou seja, a redução do valor de bandgap com o aumento do teor de Nb_2O_5 na composição vítrea. Essa relação pode ser melhor visualizada através da Figura 32.

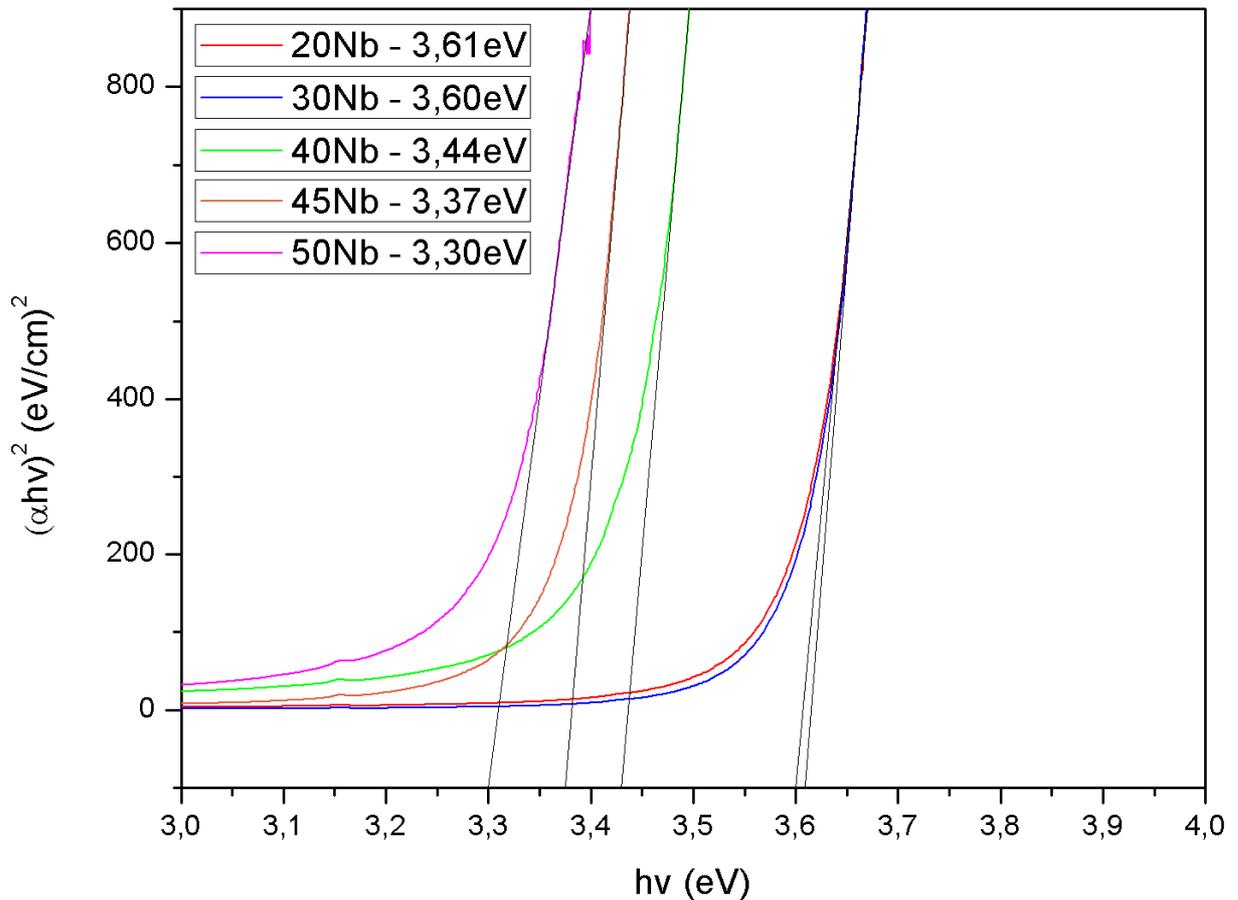


Figura 32 - Curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ em função da composição das amostras vítreas.
Fonte: Do autor.

Através da Figura 32, é possível notar a redução do valor de bandgap a medida que a concentração de Nb_2O_5 aumenta na composição, de modo que a amostra contendo 20% molar de Nb_2O_5 apresentou o valor de 3,61eV e a amostra composta por 50% molar de Nb_2O_5 apresentou o valor de 3,30eV. O limite de transparência de vidros na região do ultravioleta e no visível conhecido como cut-off, está relacionado com a absorção da radiação eletromagnética para promover transições eletrônicas entre a banda de valência e banda de condução do material. Essa posição em comprimentos de onda depende da diferença de energia entre as duas bandas conhecido como “bandgap” óptico. A redução do valor de bandgap relacionada com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , é devido a redução da diferença de energia entre orbitais moleculares ligantes e orbitais moleculares antiligantes, ou seja, redução do gap (ΔE) entre o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

6.5 Preparação de vitrocerâmicas

A seguir, serão determinados os parâmetros de nucleação e cristalização, afim de se obter uma vitrocerâmica contendo a fase cristalina óxido de nióbio, desejada para aplicação em óptica. A amostra selecionada para obter uma vitrocerâmica foi a com 50% molar de Nb_2O_5 , isso porque foi a única do sistema estudado que apresentou a precipitação preferencial da fase óxido de nióbio hexagonal.

6.5.1 Nucleação

Com base nos estudos já citados de Ray e Day (1996), foi realizado o DSC da amostra contendo 50% molar de Nb_2O_5 na forma de pó e de monólito, a fim de determinar o mecanismo de nucleação predominante da amostra. De fato, a precipitação de fase cristalina em vidros pode ocorrer à partir de núcleos formados na superfície ou de núcleos formados no volume da amostra. O primeiro mecanismo impede o controle de crescimento de grãos, já o segundo é necessário para se obter vitrocerâmicas com tamanho de cristalito controlado. A comparação entre as curvas DSC obtidas pode ser visualizada na Figura 33.

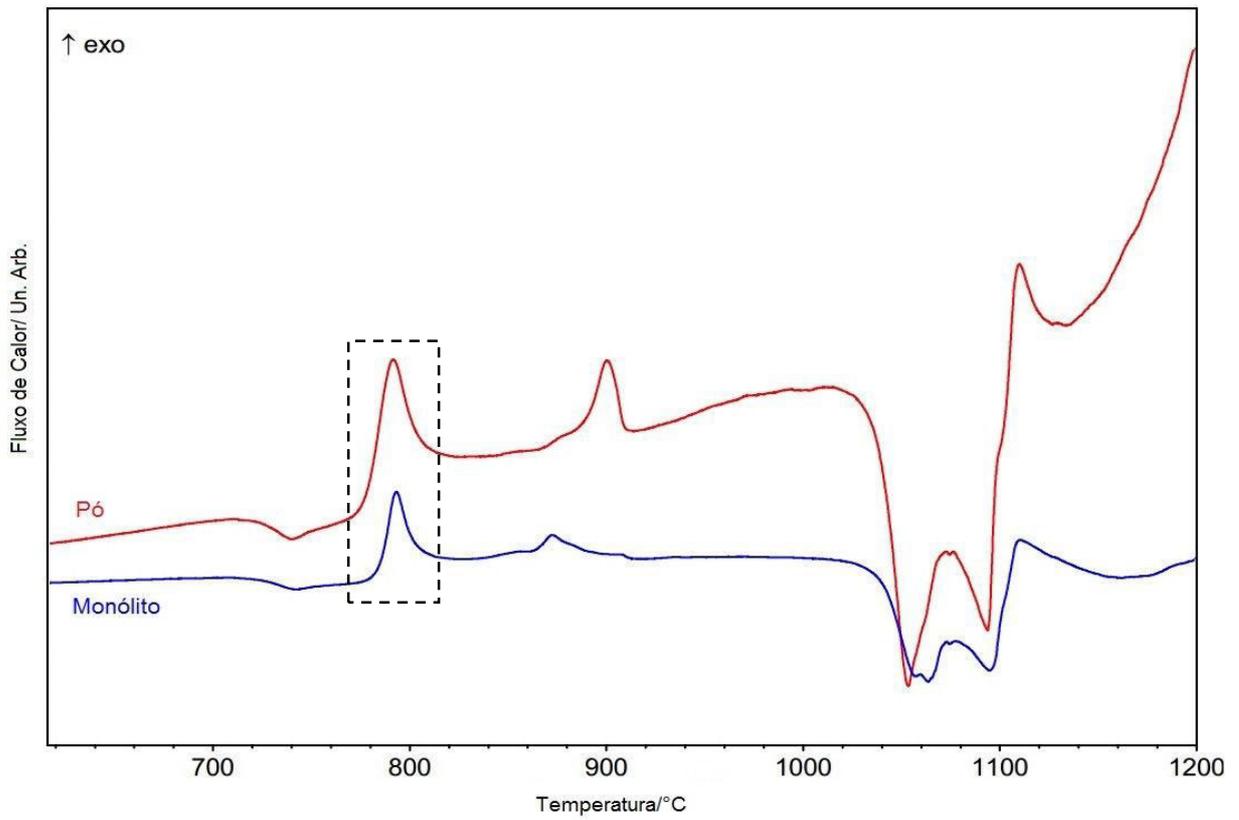


Figura 33 - Comparação entre as curvas DSC das amostras com 50% molar de Nb_2O_5 , na forma de pó e de monólito.

Fonte: Do autor.

Através da Figura 33, é possível ver indícios de que se trata de um processo de cristalização volumétrica, isso pois, considerando o primeiro evento exotérmico correspondente a fase de interesse nas duas curvas DSC, não há diferença relevante em relação aos seus parâmetros térmicos. A semelhança desse evento de cristalização na amostra em pó e na amostra maciça, significa que a área superficial não influencia o processo de cristalização, apontando um mecanismo de nucleação controlado pelo volume. Esse resultado é promissor pois, a cristalização volumétrica de nanocristais dessa fase dispersos homogeneamente no volume da vitrocerâmica, pode permitir a intensificação de determinadas propriedades luminescentes caso os íons lantanídeos migrem para essa fase durante a etapa de cristalização controlada.

A fim de controlar os parâmetros de nucleação, seis amostras dessa composição foram submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico através de isotermas realizadas no DSC. Sabendo que a temperatura de transição vítrea dessa composição é de 720°C e que a nucleação ocorre geralmente entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de cristalização, que para

ela é de aproximadamente 784°C, foram realizados tratamentos térmicos em 700, 710, 720, 730, 740 e 750°C, durante uma hora. Após, foi realizada a análise DSC das amostras obtidas. Os resultados estão expostos na Figura 34, de forma a evidenciar a temperatura de início da primeira cristalização (T_{x1}) e a área exotérmica relacionada a ela.

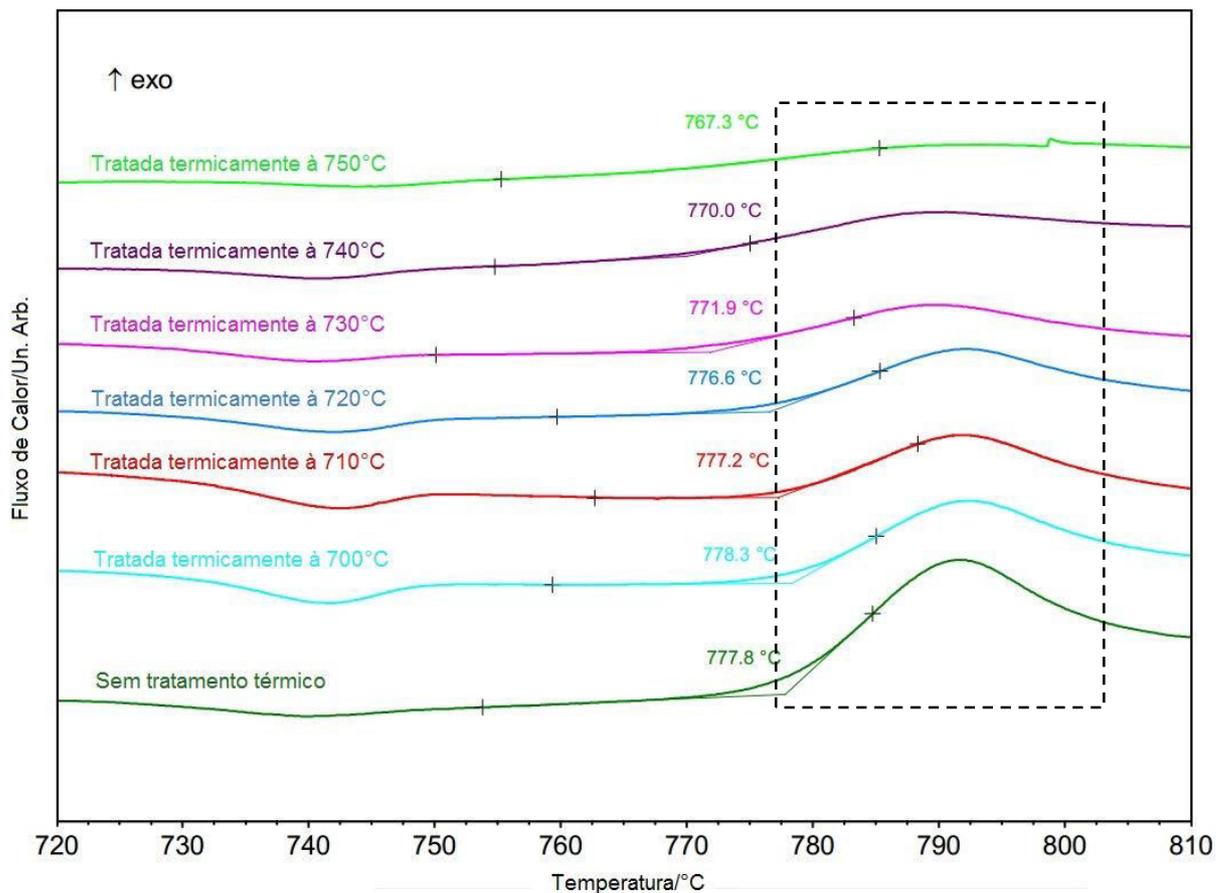


Figura 34 - Curvas DSC das amostras com 50% molar de Nb_2O_5 após o tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas entre a T_g e a T_x , comparadas com a curva DSC da amostra não tratada termicamente.

Fonte: Do autor.

Na Figura 34, observa-se que conforme a temperatura de tratamento térmico aumenta, ocorre a redução da área do evento exotérmico e da temperatura de início de cristalização. Desse modo, sugere-se que o controle da nucleação não é possível pois durante o tratamento térmico ocorre a nucleação e concomitantemente a cristalização. A impossibilidade de controle dos parâmetros de nucleação se deve a baixa estabilidade térmica frente a cristalização dessa amostra.

6.5.2 Cristalização

Com objetivo de determinar os parâmetros de cristalização da fase óxido de nióbio hexagonal, presente na amostra com 50% molar de óxido de nióbio, foram tratadas termicamente três amostras até a cristalização. A primeira foi tratada a 760°C e levou três dias para cristalizar; a segunda foi tratada a 770°C e também levou três dias para cristalizar; já a terceira foi tratada a 780°C e levou apenas uma hora para atingir o mesmo grau de cristalização das anteriores. Posteriormente as amostras foram submetidas a análise DSC e os resultados obtidos se encontram na Figura 35.

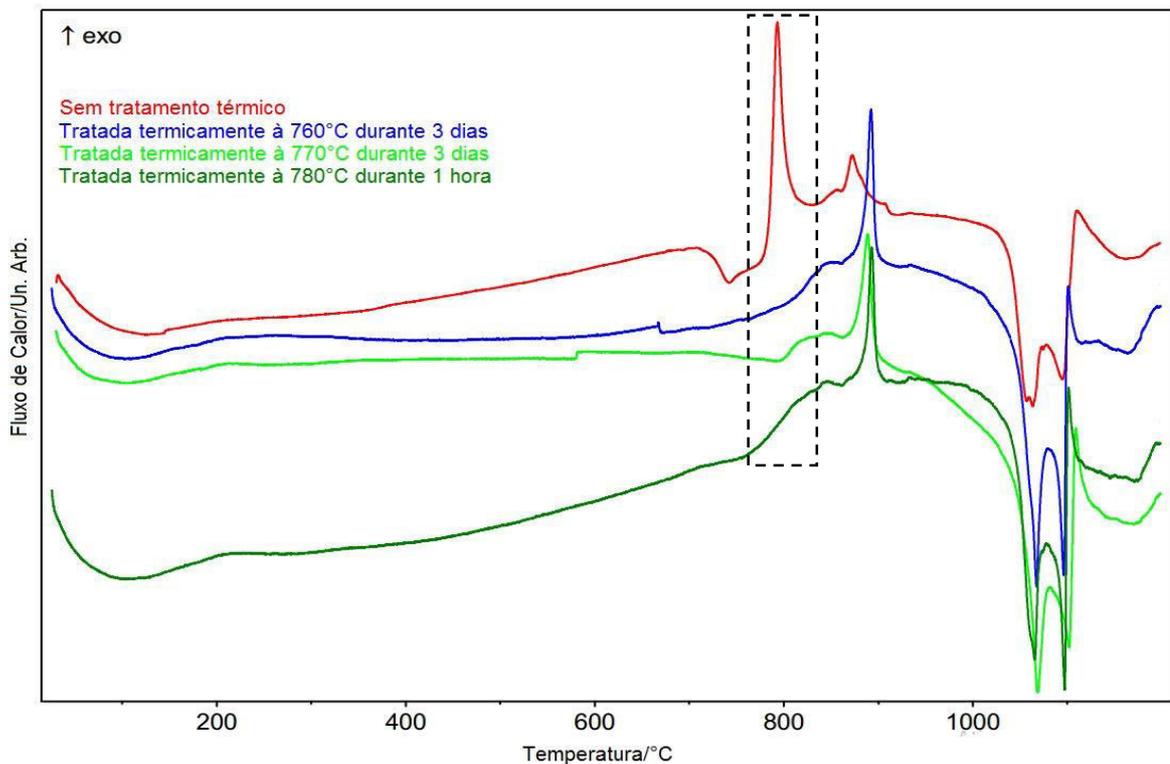


Figura 35 - Curvas DSC das amostras contendo 50% molar de Nb_2O_5 , tratadas termicamente em diferentes temperaturas e comparadas com a curva DSC da amostra não tratada termicamente.

Fonte: Do autor.

Através da análise da Figura 35, ficou evidenciado que em todas as amostras que foram tratadas termicamente, houve a precipitação da fase de interesse devido à ausência de seu respectivo evento exotérmico. O tempo necessário para a cristalização da fase de interesse foi o parâmetro determinante na seleção da temperatura de tratamento térmico para a possível obtenção de uma vitrocerâmica. A

temperatura escolhida para o tratamento térmico foi de 770°C, isso pois, a amostra tratada a 780°C necessitou de apenas uma hora para a cristalização, enquanto que a de 770°C foi tratada durante três dias, tempo esse que pode possibilitar um maior controle do crescimento de cristalitos. Dessa forma, amostras vítreas com 50% molar de Nb₂O₅ foram tratadas termicamente a 770°C durante 1 dia, 2 dias, 3 dias e 4 dias. As amostras antes e após o tratamento térmico estão apresentadas na Figuras 36.



Figura 36 - Amostras vítreas contendo 50% molar de Nb₂O₅, dopadas com Eu³⁺, antes e após tratamento térmico a 770°C durante 1, 2, 3 e 4 dias.

Fonte: Do autor.

Através da Figura 36, é possível notar que todas as amostras mantiveram sua transparência. Dessa forma, para averiguar se houve a precipitação da fase de interesse, as amostras tratadas termicamente durante um e durante quatro dias foram submetidas a análise DSC. O resultado está exposto na Figura 37.

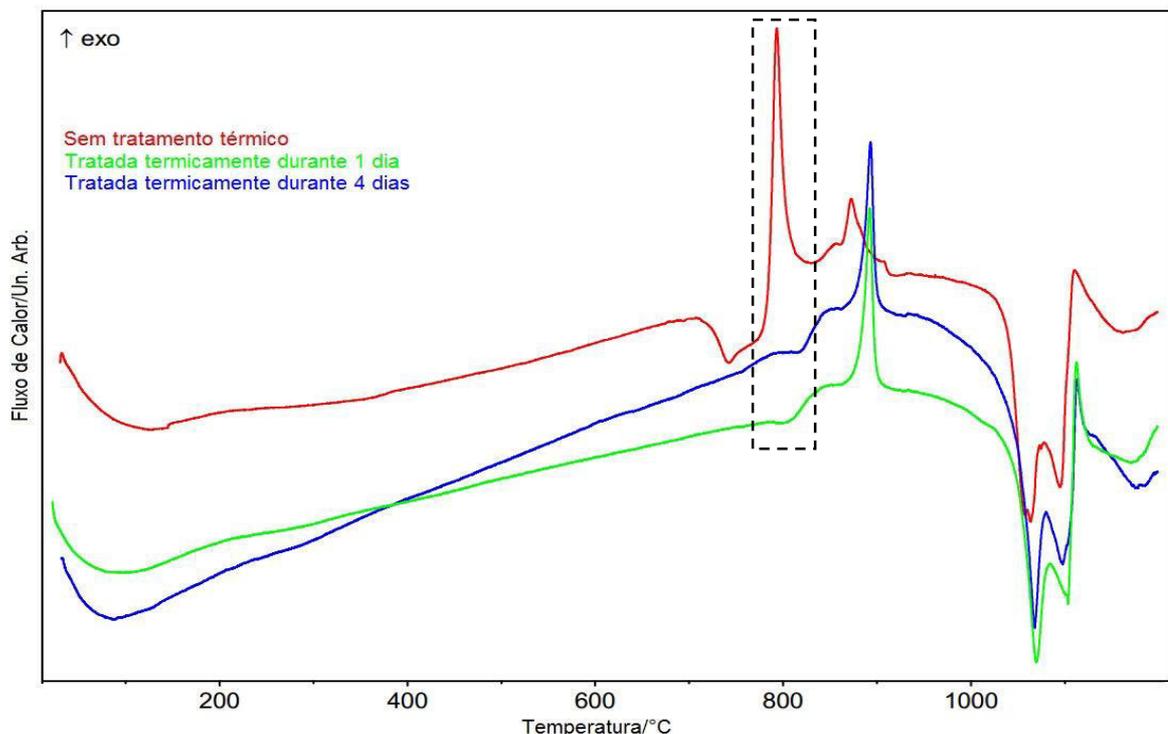


Figura 37 - Curvas DSC das amostras contendo 50% molar de Nb₂O₅, tratadas termicamente a 770°C durante 1 e 4 dias, comparadas com a da amostra não tratada termicamente.

Fonte: Do autor.

Observando a Figura 37, fica comprovado que o tempo de 24 horas é suficiente para a cristalização da fase de interesse devido à ausência de seu evento exotérmico correspondente. Portanto, é plausível supor que nessas condições de tratamento térmico é possível obter uma vitrocerâmica transparente com possíveis propriedades ópticas de interesse. Desse modo, foi realizado o tratamento térmico de uma amostra com 50% molar de óxido de nióbio, codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} . A amostra foi tratada a 770°C durante 24 horas e está exposta na Figura 38.

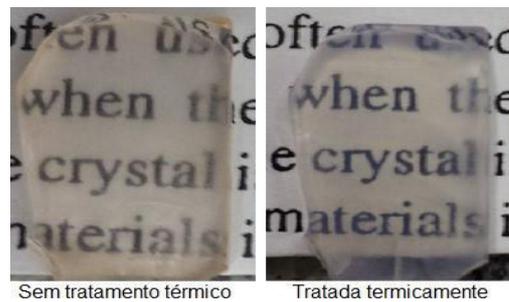


Figura 38 - Amostra vítrea do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} , antes e após o tratamento térmico à 770°C durante 24 horas.

Fonte: Do autor.

Após o tratamento térmico, realizou-se o DSC da amostra a fim de verificar se ocorreu a precipitação da fase óxido de nióbio hexagonal. A curva DSC obtida está exposta na Figura 39.

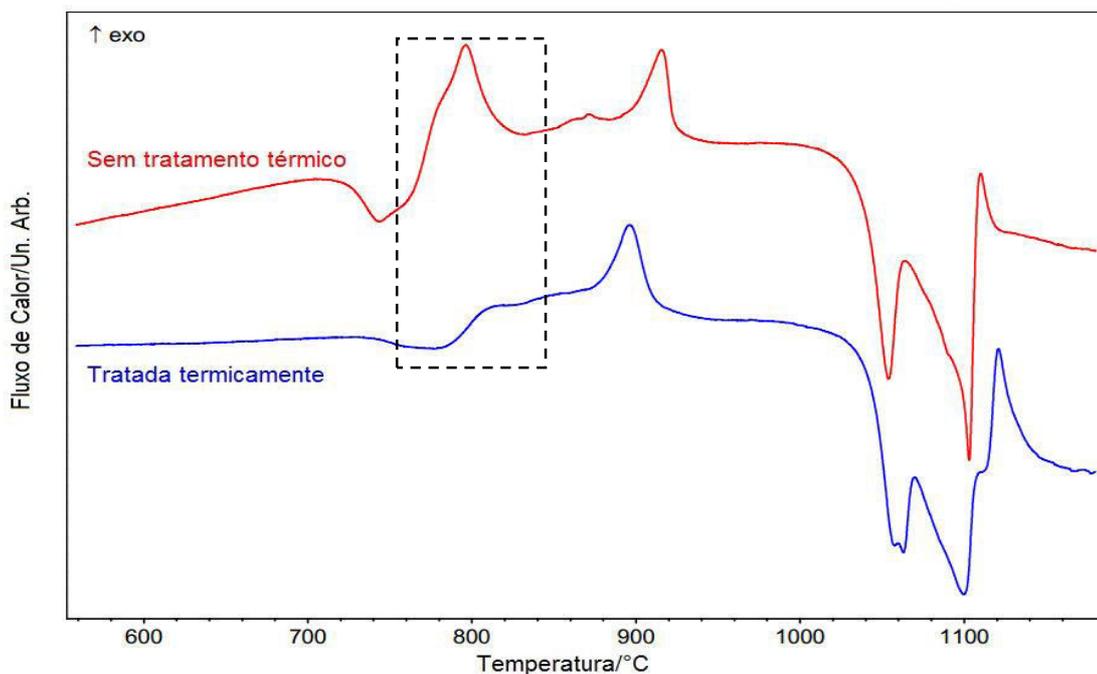


Figura 39 - Curvas DSC da amostra com 50% molar de Nb_2O_5 , antes e após o tratamento térmico a 770°C durante 24 horas.

Fonte: Do autor.

Através da comparação entre as curvas da amostra antes e após o tratamento térmico, é possível observar que a amostra tratada termicamente não apresenta o primeiro evento exotérmico, o que nos leva a crer que houve a precipitação da fase óxido de nióbio hexagonal. Além disso, a presença do segundo evento exotérmico nos leva a crer que ainda tem-se a presença de uma parte vítrea no material, pois ainda há mais uma fase para cristalizar. Com base nessas observações podemos sugerir que nosso material é realmente uma vitrocerâmica e com alto grau de transparência. Esse resultado é muito promissor pois vitrocerâmicas transparentes são materiais extremamente difíceis de se obter e possibilitam o seu emprego em diversas aplicações ópticas, não se limitando apenas aos amplificadores ópticos.

6.6 Fotoluminescência

6.6.1 Fotoluminescência das amostras dopadas com Eu^{3+}

6.6.1.1 *Espectro de excitação para emissão em 610nm*

Nesta seção, é apresentado o espectro de excitação da amostra com 20% molar de óxido de nióbio, dopada com Eu^{3+} , para emissão em 610nm referente a relaxação radiativa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. O resultado obtido está exposto na Figura 40.

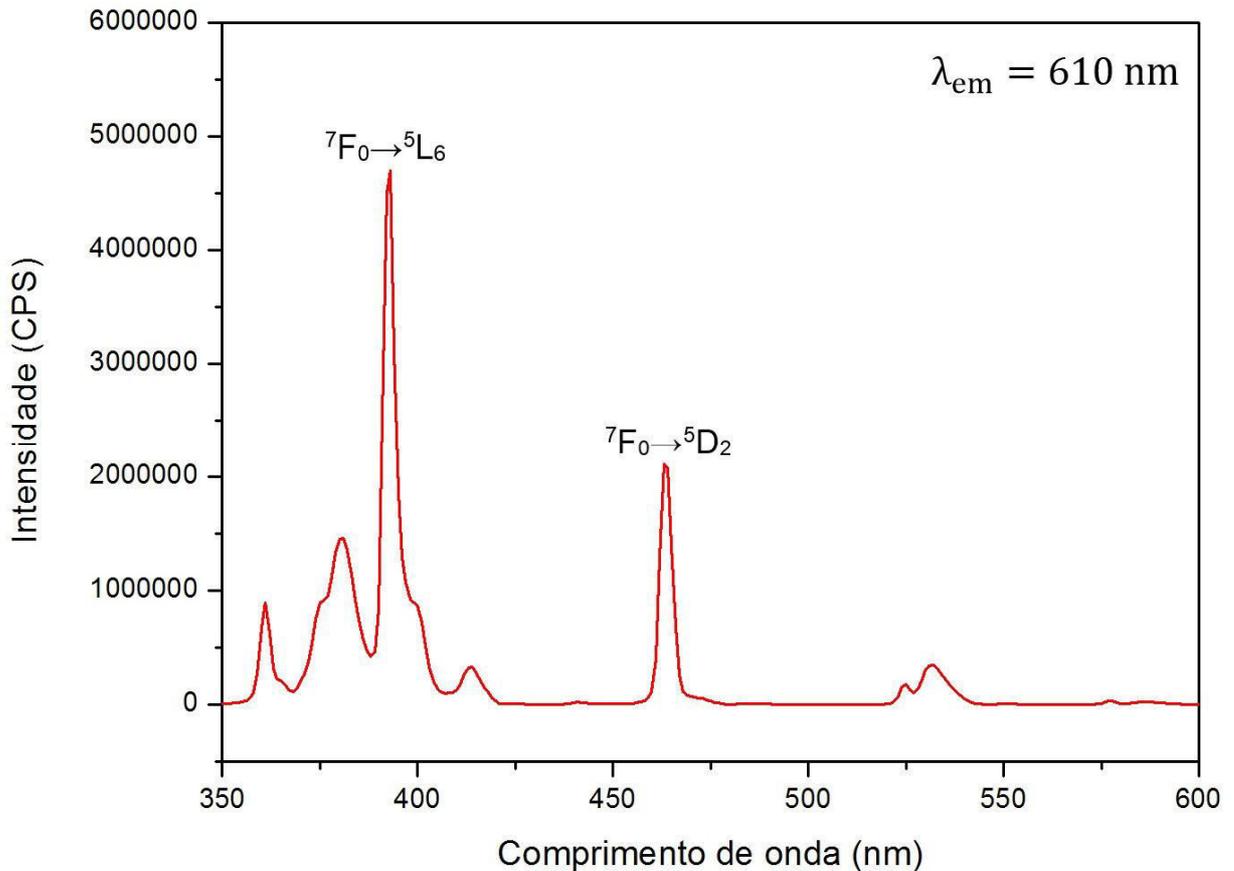


Figura 40 - Espectro de excitação para emissão em 610nm da amostra com 20% molar de óxido de nióbio, dopada com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor

A partir da análise da Figura 40, é possível observar a presença de duas bandas de maior relevância, sendo a mais intensa no comprimento de onda de 390nm, referente à transição eletrônica dos níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e a outra de menor intensidade na região de 463nm, relacionada à transição do estado ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. As demais bandas observáveis em 360, 380, 413 e 531nm são referentes às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$.

Os comprimentos de onda de excitação de 390nm e 463nm, identificados na Figura 40 como os de maior intensidade para emissão em 610nm nessa amostra vítrea, foram utilizados para excitação e consequente obtenção dos espectros de emissão de todas as outras amostras vítreas, isso pois, elas também estão dopadas com Eu^{3+} . Por esse motivo, não foram realizadas as análises para obtenção do espectro de excitação para emissão em 610nm das outras amostras vítreas.

6.6.1.2 Espectros de emissão por excitação em 390nm e 463nm

As amostras com 20, 30, 40, 45 e 50% molar de óxido de nióbio, dopadas com Eu^{3+} , foram excitadas nos comprimentos de onda destacados na seção anterior (390 e 463nm), de modo a comparar os espectros obtidos em função da concentração de óxido de nióbio. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 41 e 42.

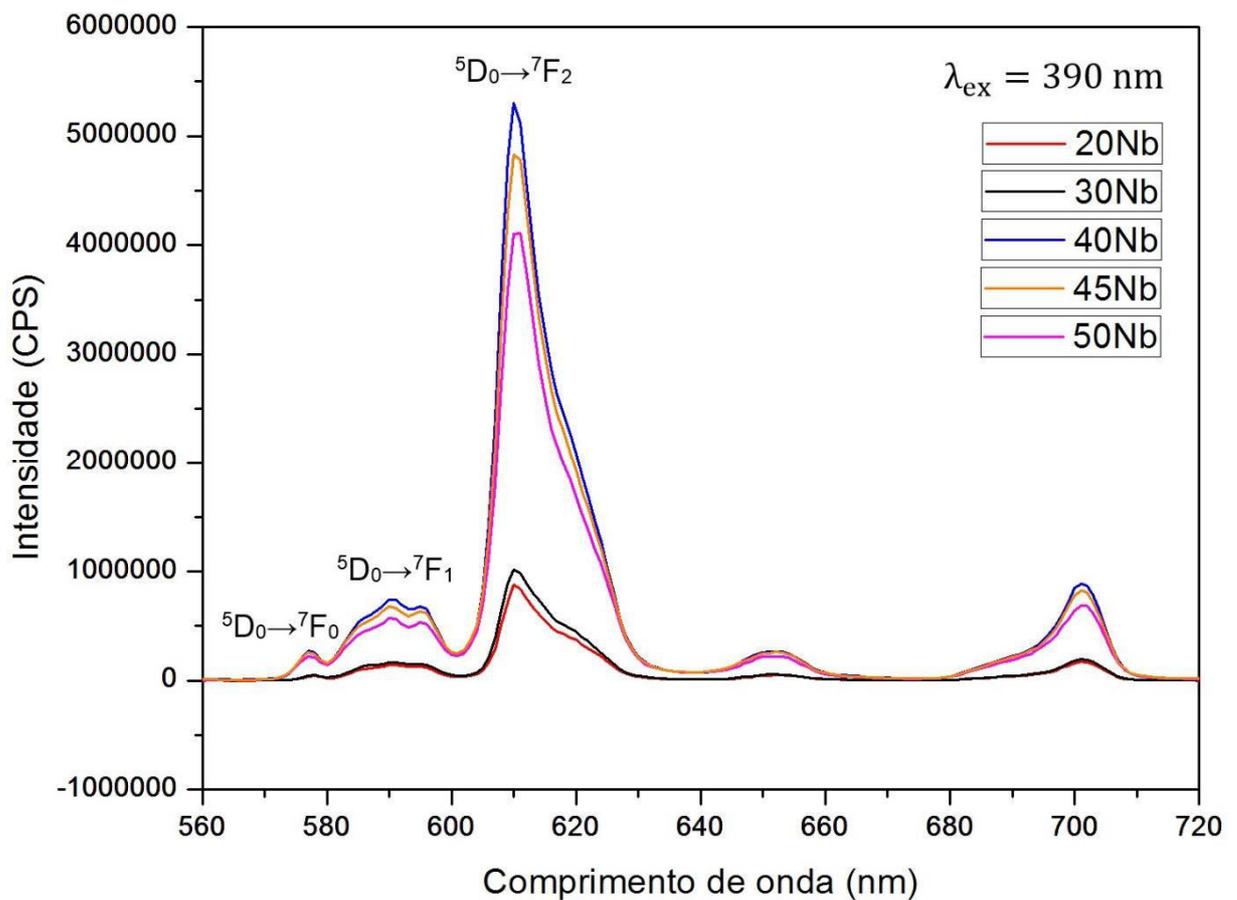


Figura 41 - Espectro de emissão por excitação em 390nm, das amostras com 20, 30, 40, 45 e 50% molar de óxido de nióbio, dopadas com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor.

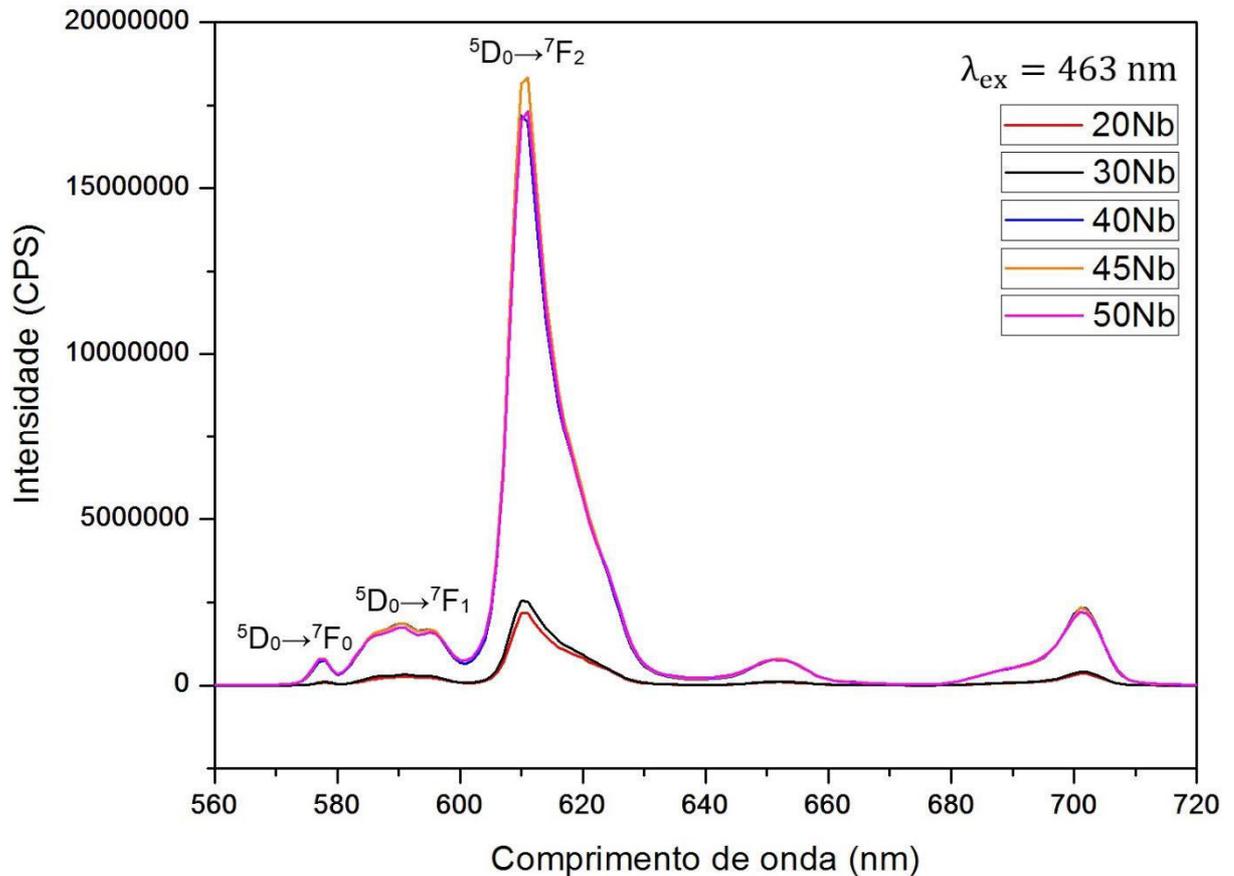


Figura 42 - Espectro de emissão por excitação em 463nm, das amostras com 20, 30, 40, 45 e 50% molar de óxido de nióbio, dopadas com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor.

Analisando as Figuras 41 e 42, nota-se a semelhança entre os espectros de emissão resultantes. Além disso, embora a metodologia de coleta de dados não permita comparar de maneira precisa a intensidade de emissão entre as amostras, observa-se uma tendência similar nas duas figuras com uma intensidade de emissão significativamente menor para as amostras 20Nb e 30Nb, enquanto as amostras 40Nb, 45Nb e 50Nb apresentam uma intensidade de aproximadamente quatro a cinco vezes maior. Esse comportamento permite supor que a introdução de Nb_2O_5 modifica o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} aumentando a eficiência quântica de emissão dos íons lantanídeos nessas matrizes. Essa proposta deve ser verificada com a determinação da eficiência quântica em função da composição.

A razão da intensidade entre as duas transições eletrônicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ permite inferir o grau de simetria do sítio ocupado pelo Eu^{3+} no material estudado, onde valores inferiores a 1 ou próximos de 0 indicam sítios altamente simétricos e valores próximos de 10 indicam sítios de baixa simetria. Na Tabela 7, são

apresentados os valores da razão de intensidade dessas transições para cada amostra.

Tabela 7 - Razão de intensidade das transições eletrônicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das amostras dopadas com Eu^{3+} , excitadas em 390nm e 463nm.

Composição (%molar)	Nome	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (exc.: 390nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (exc.: 463nm)
79,75KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	20Nb	5,08	6,347
69,75KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	30Nb	5,16	6,564
59,75KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	40Nb	5,70	6,710
54,75KPO ₃ -45Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	45Nb	5,75	6,946
49,75KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	50Nb	5,78	7,092

Fonte: Do autor.

Os dados da Tabela 7 demonstram que todas as amostras vítreas apresentam valores de razão de intensidade altos, indicando em todos os casos sítios de baixa simetria ao redor do íon Eu^{3+} , resultado esse já esperado em materiais vítreos e similares aos valores encontrados na literatura para vidros óxidos. A presença da banda centrada em 577nm, referente à transição eletrônica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, indica ainda que o Eu^{3+} se encontra em sítio sem centro de inversão, visto que essa transição é proibida nesse caso. Além disso, a medida em que a concentração de óxido de nióbio presente nas amostras aumenta, a relação de intensidade das transições cresce, sugerindo entre várias outras alternativas que em composições mais concentradas de Nb₂O₅ ocorre uma variação de ambiente químico ao redor do Eu^{3+} com redução de simetria. Esse resultado sugere que o ambiente ao redor do Eu^{3+} se torna mais rico em Nb₂O₅.

6.6.1.3 Tempo de vida do nível emissor 5D_0

Foram coletados para todas as amostras dopadas com Eu^{3+} , os tempos de vida do estado emissor para a emissão em 610nm, referente ao tempo de decaimento de luminescência do nível emissor 5D_0 . As curvas de decaimento de intensidade em função do tempo após cessada a excitação estão expostas nas Figuras 43 e 44, na

forma de intensidade normalizada por tempo e \ln da intensidade normalizada pelo tempo, respectivamente.

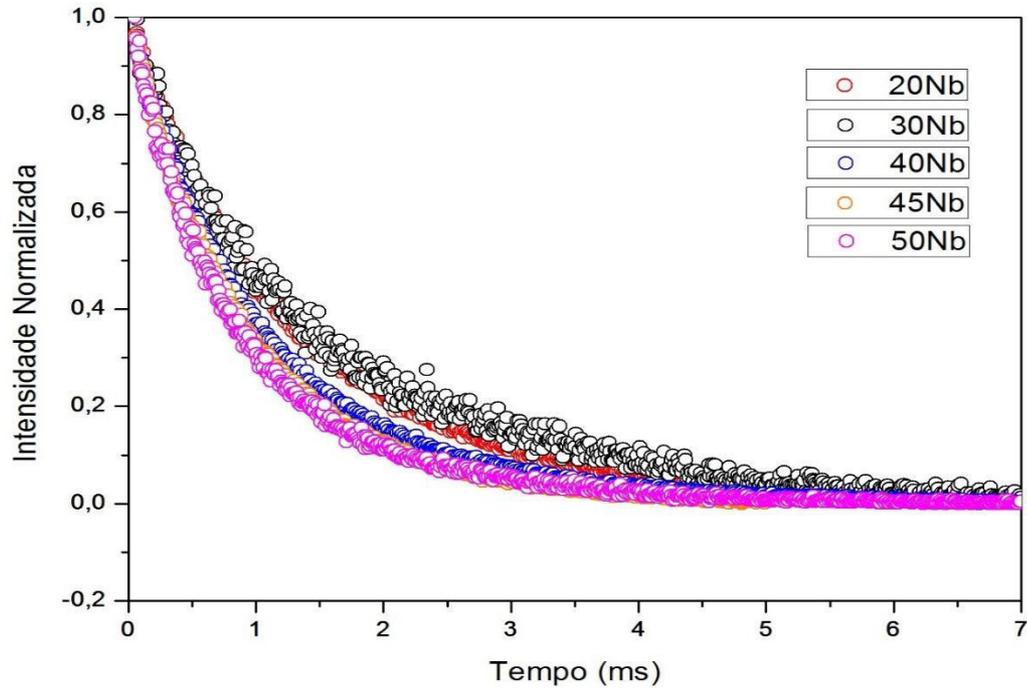


Figura 43 - Variação da intensidade normalizada em função do tempo, das amostras com diferentes concentrações de Nb_2O_5 , dopadas com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor.

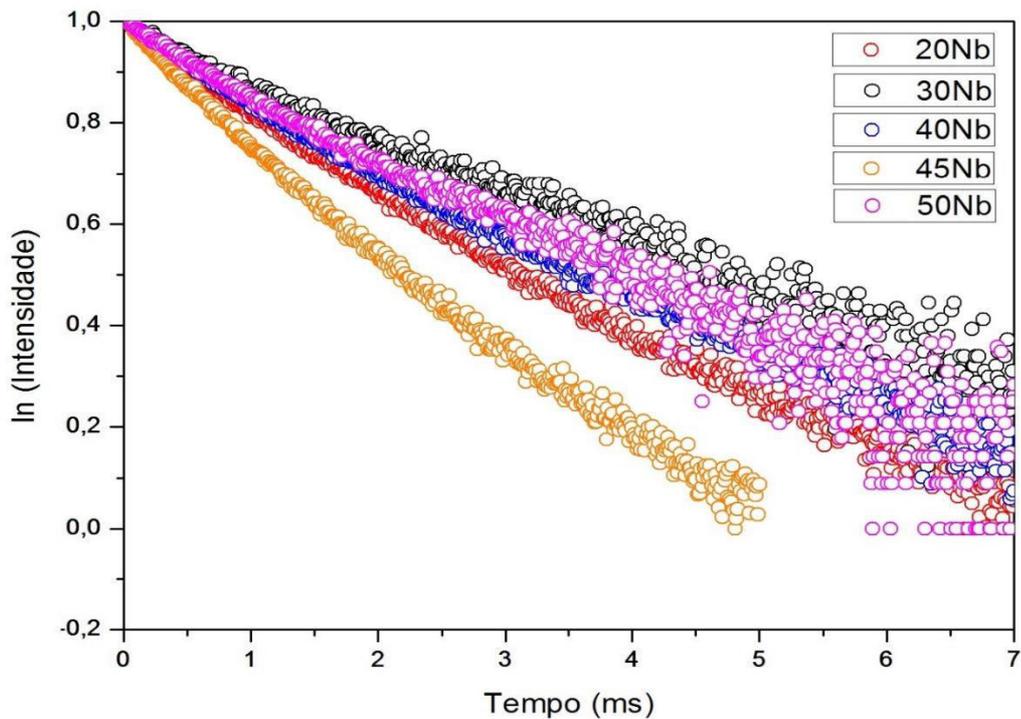


Figura 44 - Variação do logaritmo neperiano da intensidade normalizada em função do tempo, das amostras com diferentes concentrações de Nb_2O_5 , dopadas com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor.

Na Tabela 8, estão apresentados os valores de tempo de vida obtidos ajustando a curva de decaimento radiativo com exponencial de primeira ordem τ , assim como os tempos de vida médios $\tau_{1/e}$ que correspondem ao tempo necessário para a intensidade de emissão cair de 1 para $1/e$.

Tabela 8 - Tempo de vida e tempo de vida médio da emissão em 610nm para as amostras vítreas dopadas com Eu^{3+} .

Composição (%molar)	Nome	Tempo de vida médio $\tau_{1/e}$ (ms)	Tempo de vida τ (ms) Exp. 1ª ordem
79,75KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	20Nb	1,78	1,33
69,75KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	30Nb	1,72	1,47
59,75KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	40Nb	1,40	1,03
54,75KPO ₃ -45Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	45Nb	1,20	0,90
49,75KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅ -0,25Eu ₂ O ₃	50Nb	1,07	0,86

Fonte: Do autor.

As medidas de tempo de vida do Eu^{3+} apresentam um aparente decréscimo com o aumento do teor de Nb_2O_5 . Essa tendência é regular se considerar os valores de tempo de vida médios $\tau_{1/e}$, já os valores obtidos por ajuste da curva de decaimento com exponencial de primeira ordem apresentam essa mesma tendência mas com a amostra 30Nb com maior valor de tempo de vida.

Essa redução de tempo de vida relacionada com a composição, corrobora a hipótese de favorecer um ambiente mais rico em Nb_2O_5 ao redor do Eu^{3+} com o aumento do teor de óxido de nióbio, já que o aumento do índice de refração local ao redor do íon luminescente tem por efeito abaixar o tempo de vida de luminescência. Esse resultado é promissor, visto que uma vizinhança mais rica em Nb_2O_5 promove menor energia de fônons local quando comparado com ambiente fosfato, com consequente maiores eficiências quânticas de emissão. Além disso, pode-se notar desvios significativos entre os valores de tempo de vida obtidos por ajuste de função exponencial de primeira ordem e tempos de vida médios. Esse comportamento pode significar que o decaimento de intensidade de luminescência em função do tempo não obedece uma função exponencial estritamente de primeira ordem. Tal comportamento sugere que os íons Eu^{3+} apresentam mais de um sítio na estrutura vítrea.

Do ponto de vista estrutural, estudos prévios mostraram que a incorporação de óxidos de metais de transição em vidros fosfatos apresentam um padrão relativamente regular. Em baixas concentrações, os íons metálicos agem como intermediários e se

inserir nas cadeias covalentes entre os tetraedros de fosfatos PO_4 . Em maiores concentrações (proporção MT/P maior que 1), os íons metálicos formam regiões ricas em M_xO_y através de ligações M-O-M, descritas como agregados de óxidos metálicos na estrutura covalente mista de P-O-M. Entre os estudos prévios sobre o assunto é possível citar o trabalho desenvolvido por Gael et al (2005), que realizou uma análise estrutural através de medidas de espalhamento Raman em função do aumento da concentração de WO_3 em vidros fosfatos de tungstênio. Nesse estudo, observou que as vibrações referentes às ligações P-O-P desaparecem progressivamente enquanto aparecem vibrações referentes as vibrações P-O-W, indicando que a incorporação de WO_3 resulta na inserção dos octaedros WO_6 dentro da cadeia linear de fosfato entre os tetraedros PO_4 . Além disto, vibrações referentes às vibrações W-O-W aparecem para as amostras contendo mais que 30% molar de WO_3 , sugerindo que há formação de clusters de octaedros WO_6 nas amostras mais concentradas em WO_3 . Outro estudo sobre o mesmo assunto já citado anteriormente foi o trabalho desenvolvido por ARANHA (1994), onde através de resultados da espectroscopia na região do infravermelho e Raman, observou que em vidros niobofosfatos, o nióbio quebra as ligações P-O-P, compartilhando com os átomos de fósforo a posição de formador da rede vítrea. Além disso, observou que em baixas concentrações de óxido de nióbio, o sistema tende a apresentar grandes quantidades de ligações P-O-P, essas que dão lugar a ligações do tipo -O-P-O-Nb-O-P- conforme o aumento dessa concentração e com a introdução de mais óxido de nióbio, tem-se a formação de cadeias do tipo -Nb-O-Nb-, com tetraedros de PO_4 ocupando as extremidades dessa cadeia.

No caso dos vidros de fosfatos de nióbio desenvolvidos e estudados no presente trabalho, é possível inferir que ao menos em altas concentrações de Nb_2O_5 , a presença de vários sítios para o Eu^{3+} pode ser atribuída à sua inserção próximo às cadeias mistas de fosfato de nióbio assim como em regiões formando agregados amorfos de Nb_2O_5 . Esses agregados são responsáveis pela precipitação preferencial do óxido metálico em altas concentrações.

6.6.2 Fotoluminescência das amostras codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+}

A seguir, serão analisados os resultados das medidas de fotoluminescência realizados no vidro e na vitrocerâmica, codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . As amostras foram excitadas em 980nm e a intensidade de emissão foi medida na faixa entre 1400nm e 1700nm. Os resultados obtidos estão expostos nas Figuras 45 e 46 a seguir.

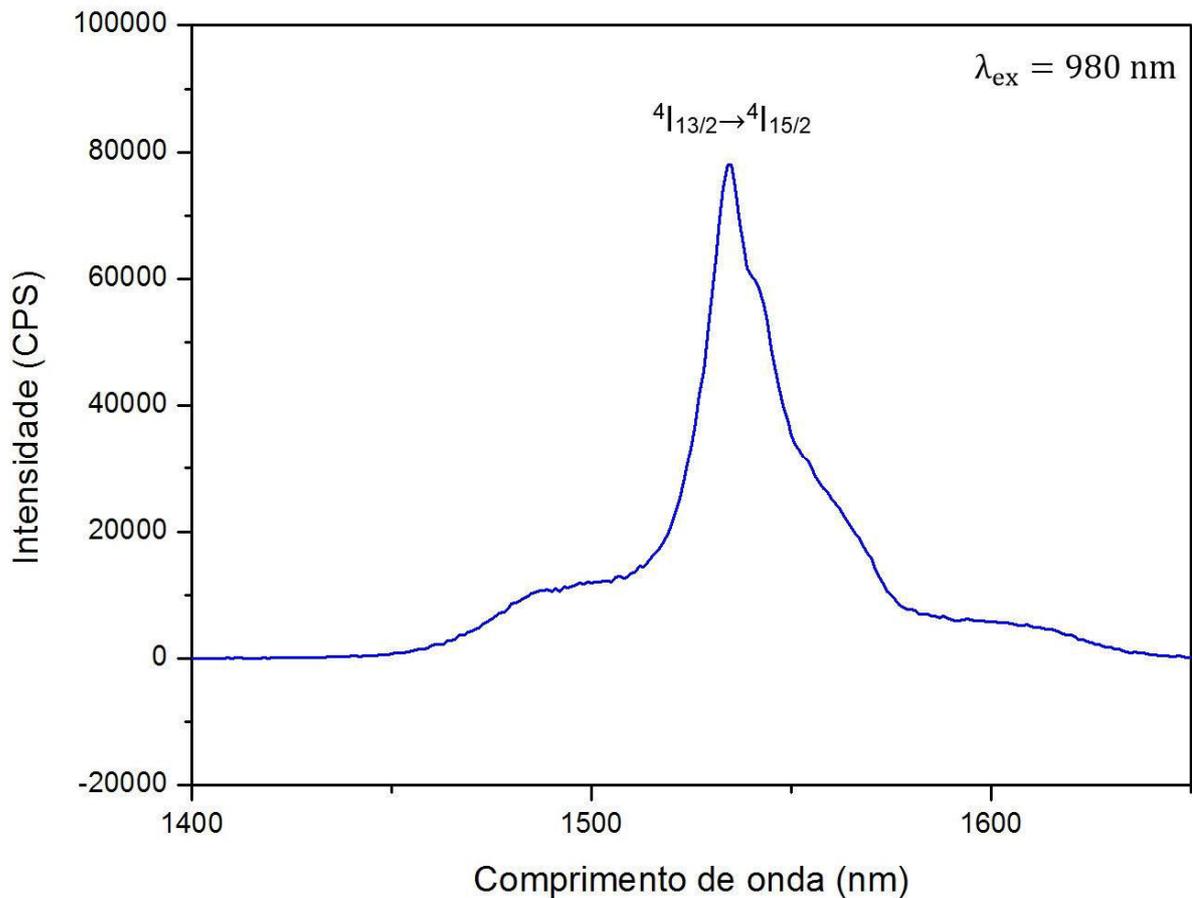


Figura 45 - Espectro de emissão por excitação em 980nm, da amostra vítrea com 50% molar de óxido de nióbio, codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Fonte: Do autor.

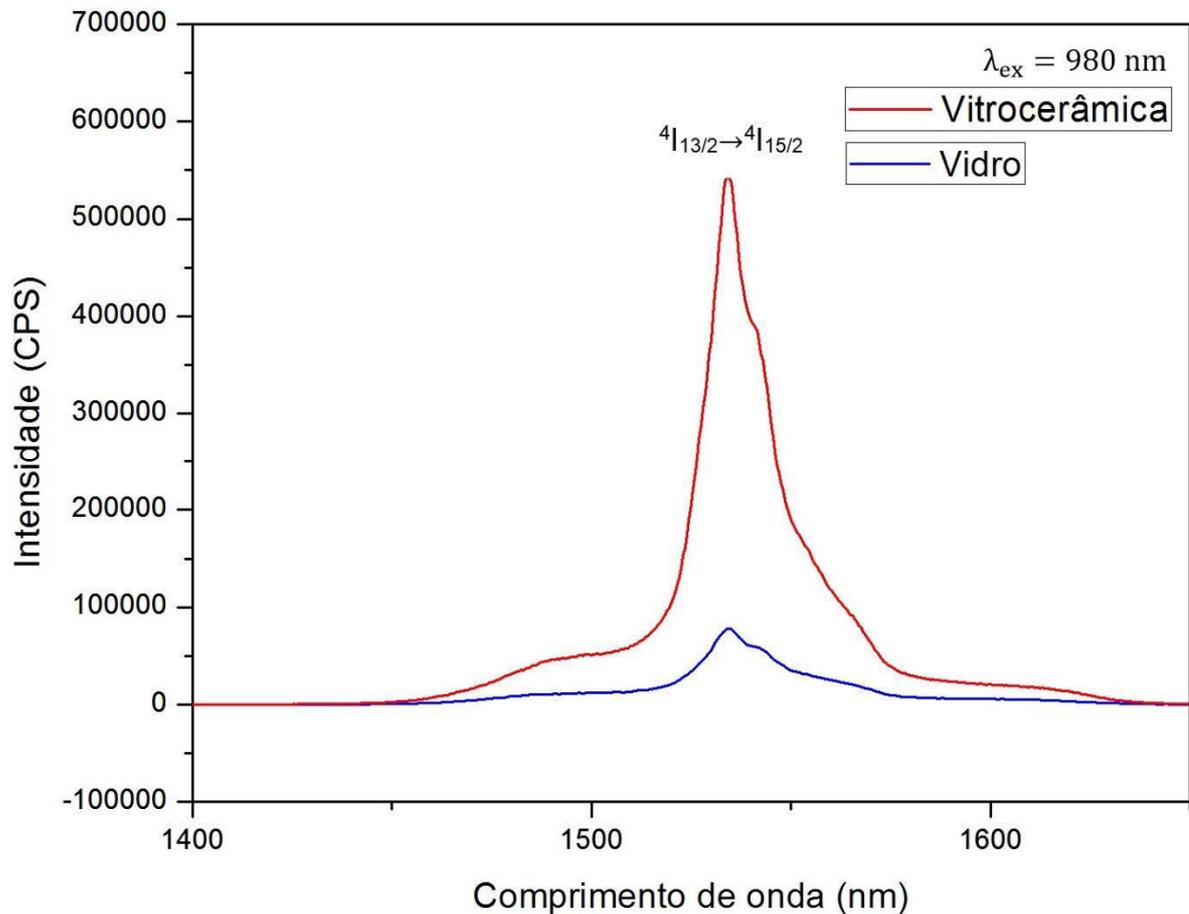


Figura 46 - Espectro de emissão por excitação em 980nm, da amostra vítrea e da vitrocéramica com 50% molar de óxido de nióbio, codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Fonte: Do autor.

A partir da análise da Figura 45, é possível notar que a amostra sem tratamento térmico apresentou emissão significativa em torno de 1550nm, sugerindo que esse material possa ser aplicado como amplificador óptico nessa região. Desse modo, é de se esperar que a vitrocéramica também apresente emissão nesse mesmo comprimento de onda, visto que contém Er^{3+} e Yb^{3+} . Através da Figura 46, é possível observar que a vitrocéramica obtida apresentou uma intensidade de emissão nesse comprimento de onda significativamente maior que a amostra vítrea, mesmo considerando o fato de não podermos comparar quantitativamente as intensidades de emissão apresentadas por variarem muito devido a posição da amostra durante a análise e outros fatores experimentais.

Baseado nesses dados, podemos classificar os resultados obtidos como inovadores e extremamente promissores pois, um dos objetivos desse trabalho que era obter um material que possa ser empregado como amplificador óptico, foi

alcançado. Além disso, as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos aliadas a alta transparência da vitrocerâmica obtida pode viabilizar o emprego do material em várias outras aplicações ópticas não se limitando apenas aos amplificadores ópticos. Outra consideração importante que pode ser destacada é que nossa matriz vítrea utiliza nióbio em sua composição, o qual nosso país possui a maior parte das reservas do mundo. Devido a esses fatos, temos agora um novo material extremamente promissor do ponto de vista óptico que vem para agregar valor tanto para o nióbio produzido no país e que nos foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), quanto para os íons terras raras que podem vir a receber um maior incentivo na exploração e tratamento de seu minério para assim baratear os custos com sua importação.

7 CONCLUSÕES

Foram obtidos vidros no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} , com proporção de Nb_2O_5 variando de 20, 30, 40, 45 e 50% molar.

As diferentes condições de síntese como temperatura, tempo e atmosfera de fusão foram avaliadas e otimizadas.

As temperaturas características foram determinadas por DSC, com aumento da temperatura de transição vítrea e menor parâmetro de estabilidade térmica em função do aumento da concentração de Nb_2O_5 nas amostras.

Foram identificadas as bandas de absorção por espectroscopia UV-VIS-NIR das amostras dopadas com Eu^{3+} , sendo possível relacionar uma redução do valor de bandgap com aumento do teor de Nb_2O_5 .

O estudo de cristalização na amostra contendo 50% molar de Nb_2O_5 , tratada termicamente a 780°C , permitiu identificar a precipitação preferencial da fase cristalina óxido de nióbio hexagonal, a qual possui interesse tecnológico.

O estudo do mecanismo de nucleação permitiu determinar que na amostra contendo 50% molar de Nb_2O_5 , ocorre a nucleação volumétrica da fase cristalina óxido de nióbio hexagonal. Além disso, foi possível determinar que não é possível o controle da nucleação devido à baixa estabilidade térmica frente a cristalização da amostra estudada.

Com o estudo do mecanismo de cristalização foi possível obter uma vitrocerâmica transparente com 50% molar de Nb_2O_5 , codopada com Er^{3+} e Yb^{3+} , através de tratamento térmico a 770°C durante 24 horas.

Os resultados de fotoluminescência das amostras vítreas dopadas com Eu^{3+} , apresentaram valores de razão de intensidade entre as transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ altos, indicando em todos os casos sítios de baixa simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Além disso, o aumento do teor de Nb_2O_5 resulta em ligeiro aumento desse valor, sugerindo menor simetria e ambiente mais rico em óxido de nióbio ao redor do Eu^{3+} . As intensidades de emissão sugerem ainda que o aumento do teor de óxido de nióbio aumenta a eficiência quântica de emissão.

As medidas de tempos de vida obtidos para as amostras vítreas dopadas com Eu^{3+} apresentaram um decréscimo com aumento da concentração de nióbio, indicando novamente um ambiente mais rico em óxido de nióbio ao redor do íon Eu^{3+} , visto que a diminuição do tempo de vida pode ser relacionada com o aumento do índice de refração local. Finalmente, desvios entre os valores de tempo de vida médios $\tau_{1/e}$ e tempos de vida obtidos por ajuste da curva de decaimento com função exponencial de primeira ordem sugerem a possibilidade da presença do íon Eu^{3+} em sítios distintos nesses vidros.

Os testes de fotoluminescência da amostra vítrea e da vitrocerâmica, codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , demonstraram que a amostra vítrea apresentou uma significativa emissão em torno de 1550nm quando excitada em 980nm. Os resultados provenientes da vitrocerâmica apresentaram uma intensidade de emissão significativamente maior que os da amostra vítrea. Esses resultados são promissores e sugerem que tanto a amostra vítrea quanto a vitrocerâmica podem vir a serem utilizadas como amplificador óptico. Além disso, a alta transparência da vitrocerâmica obtida pode viabilizar o emprego desse material em várias outras aplicações ópticas.

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: CETEV - Centro técnico de Elaboração do Vidro, 2000.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, v. 1, n. 2, p. 13-24, 2001.
- AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. 185f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2013.
- ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades**. 1994. 113f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Campinas, Unicamp, São Paulo, 1994.
- ARAUJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 359-362, dez. 1998.
- ARAÚJO, E. B. Vidro: Uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, 1997.
- AUZEL, F. E. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. **Proceedings of the IEEE**, v. 61, n. 6, p. 758-786, 1973.
- AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139-174, 2004.
- BLANQUART, T. et al. Evaluation and comparison of novel precursors for atomic layer deposition of Nb₂O₅ thin films. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 975-980, 2012.
- BLAU, H. H., **Ind. Eng. Chem.**, v. 25, p. 848-853, 1993.
- BRAZ, C.E. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema ternário NaPO₃-WO₃-PbF₂**. 2014. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2014.
- CASSANJES, F. C. **Síntese e caracterização de vidros no sistema TeO₂-Nb₂O₅-0,5(K₂O-Li₂O)**. 1999. 187f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 1999.
- CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2003.

CORREIA, R.R.B. et al. Dye-induced spectral narrowing of stimulated scattering in CS₂. **Chemical Physics Letters**, v. 313, p.553-558, 1999.

EMMENEGGER, F. P.; ROBINSON, M. L. A. Preparation and dielectric properties of niobium pentoxide crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 29, n. 9, p. 1673-1681, 1968.

GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. 2. ed. Iowa: Blackwell, 2008.

GALEENER, F. L. et al. The relative Raman cross sections of vitreous SiO₂, GeO₂, B₂O₃, and P₂O₅. **Applied Physics Letters**, 1978.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. Araraquara: Giz, 2004.

JUSTINO, C. **Vidros fosfatos de metais de transição**. 2014. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2014.

LEBEDEV, A. A. On polymorphism and annealing of glass. **Trans. Opt. Inst. Petrograd** 2, 1921.

LIU, G. Electronic States and Coupling. In: GUOKUI LIU, B. J. (Ed.). **Spectroscopic properties of rare earths**. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2005. cap. 1, p.1-30.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, p. 889-895, 2003.

MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 227f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2011.

MARTIN, S. W. Review of the structures of phosphate glasses. **European Journal of Solid State Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 163-205, 1991.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

PENG, Y. B.; DAY, D. E. High thermal expansion phosphate glasses. Part 1. **Glass Technology**, v. 32, n. 5, p. 166-173, 1991a.

PENG, Y. B.; DAY, D. E. High thermal expansion phosphate glasses. Part 2. **Glass Technology**, v. 32, n. 6, p. 200-205, 1991b.

PEREIRA, C. **Preparação e Caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicos óxidos e oxifluoretos baseados em TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$** . 2012. 127f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2012.

POIRIER, G. et al. New tungstate fluorophosphates glasses. **Journal of NonCrystalline Solids**, v. 351, n.4, p.293, 2005.

PRAKASH G. V.; BABU S. S.; REDDY A. A. Optical Amplifiers from rare-earth co-doped glass waveguides. In: URQUHART, P. (Ed.). **Advances in Optical Amplifiers**. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. cap. 13, p. 279-300.

RAWSON, H. Properties and applications of glass. **Glass Science and Technology**. v. 3, 1980.

RAY, N. H. **Inorganic polymers**. New York: Academic Press, 1979.

REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.

REMONTE, Á. R. V. **Síntese e caracterização de nanocompósitos vitrocerâmicos transparentes a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} via processo sol-gel**. 2008. 135f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2008.

SANCHES, R. C. **Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de Vidros $20\text{Li}_2\text{O}80\text{TeO}_2$** . 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2007

SENE, F. F. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terras-raras**. 2002. 104f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo. 2002.

SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOMES, L. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, n. 0, p. 63-71, 2004.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.

SIGEL JUNIOR, G. H. **Optical absorption of glasses, in: glass I: interaction with electromagnetic radiation**. New York: Academic Press, 1977.

STEWART, D. E. Advances in nucleation and crystalization. **Am. Ceram. Society**, p. 237-269, 1971.

TAMANN, G. **The states of aggregation**. New York: D. Van Nostrand Co., 1925.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**. v. 54, p. 3841-3851, 1932.

ZANOTTO, E. D. Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 A.C. a 2000 D.C. **Engenharia de Materiais**, v.1, 1989.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge, Cambridge University, 1991.

ZERLIM, A. **Estudo da dissolução de Vidros Niobofosfato em água e em solução simuladora de fluido fisiológico**. 2008. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2008.